



SKRIPSI

SINTESIS KATALIS $\text{UiO-66}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ DAN APLIKASINYA DALAM REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT

**NI KETUT RIZKITHA DEVI
NRP 1413100003**

**Dosen Pembimbing
Dra. Ratna Edianti, MS., Ph.D
Dr. Afifah Rosyidah, M.Si**

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**



SCRIPT

**SYNTHESIS OF $\text{UiO-66/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ CATALYST AND ITS
APPLICATION IN ESTERIFICATION OF OLEIC ACID**

**NI KETUT RIZKITHA DEVI
NRP 1413 100 003**

**Advisor Lecturer
Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D
Dr. Afifah Rosyidah, M.Si**

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**

**SINTESIS KATALIS $\text{UiO-66/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ DAN
APLIKASINYA DALAM REAKSI ESTERIFIKASI ASAM
OLEAT**

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat memperoleh gelar
Sarjana Sains
Pada
Program Studi S-1 Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Disusun Oleh:

NI KETUT RIZKITHA DEVI
NRP 1413 100 003

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**

LEMBAR PENGESAHAN

SINTESIS KATALIS $\text{UiO-66/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ DAN APLIKASINYA DALAM REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT

SKRIPSI

Disusun oleh:

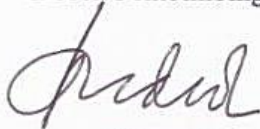
NI KETUT RIZKITHA DEVI
NRP 1413 100 003

Surabaya, 3 April 2017

Menyetujui,

Dosen Pembimbing I

Dosen Pembimbing II



Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D
NIP 19600622 198603 2 002

Dr. Afifah Rosvidah, M.Si
NIP 19730112 199802 2 001

Mengetahui,
Kepala Departemen Kimia FMIPA - ITS



Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc.
NIP 19710616 199703 1 002

SINTESIS KATALIS UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 DAN APLIKASINYA DALAM REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT

Nama : Ni Ketut Rizkitha Devi
NRP : 1413 100 003
Departemen : Kimia ITS
Dosen Pembimbing : Dra. Ratna Edianti, MS., Ph.D
Dr. Afifah Rosyidah., M.Si

Abstrak

Padatan UiO-66, UiO-66/ Al_2O_3 ($\text{Zr}/\text{Al} = 0,5$) dan UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (variasi $\text{Si}/\text{Al} = 1,2,4,6$) telah berhasil disintesis dengan metode solvotermal pada suhu 120°C selama 24 jam. Difraktogram menunjukkan bahwa padatan hasil sintesis menunjukkan puncak karakteristik pada $2\theta = 7,3$ dan $8,5^\circ$. Spektra FT-IR dari padatan hasil sintesis menunjukkan pita serapan pada bilangan gelombang yang sama yaitu 1400, 663 – 671, 1508 – 1581, 1656 – 1697 dan 3421 – 3446 cm^{-1} yang secara berturut – turut merupakan serapan dari gugus C-O *stretching* , gugus Zr-O, gugus C=C aromatik, gugus C=O dan gugus –OH. Penambahan Al_2O_3 dan SiO_2 tidak mengubah struktur dari UiO-66. Luas permukaan dari UiO-66 dan UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 ($\text{Si}/\text{Al} = 1$) secara berurutan adalah 466,997 dan 268,955 m^2/g . Hasil uji aktivitas pada reaksi esterifikasi asam oleat menunjukkan bahwa dengan katalis UiO-66/ Al_2O_3 , UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (rasio $\text{Si}/\text{Al} = 1$ dan 6) memiliki *yield* secara berturut – turut sebesar 7,61, 4,31, 4,94, 5,21%.

Kata Kunci: UiO-66, Al_2O_3 , SiO_2 , metode solvotermal, aktivitas katalitik

SYNTHESIS OF UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ CATALYST AND ITS APPLICATION IN ESTERIFICATION OF OLEIC ACID

Name : Ni Ketut Rizkitha Devi
NRP : 1413 100 003
Departement : Chemistry ITS
Advisor Lecturer : Dra. Ratna Edianti, MS., Ph.D
Dr. Afifah Rosyidah., M.Si

Abstract

UiO-66, UiO-66/Al₂O₃ (Zr/Al = 0,5) dan UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ (with variation of Si/Al = 1,2,4,6) have been succesfully synthesized by solvothermal method at temperature 120 °C for 24h. The difractogram of materials had same characteristic peak with UiO-66 exhibited at $2\theta = 7,4$ and $8,5^\circ$. The FT-IR spectra had peak at 1400, 663-671, 1508-1581, 1656-1697 and 3421-3446 cm⁻¹ which indicated the presence of C-O streching , Zr-O bonding, C=C aromatic, C=O bonding and -OH bonding respectively. The addition of Al₂O₃ and SiO₂ were not change the structure of UiO-66. Surface area and pore volume of UiO-66 and UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ (Si/Al=1) were 466,997 and 268,955 m²/g, respectively. The catalyst activity for esterification oleic acid by UiO-66, UiO-66/Al₂O₃, UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ (the rasio Si/Al = 1 and 6) catalyst had yield of 7,61, 4,31, 4,94, 5,21 % respectively.

Keywords : *UiO-66, Al₂O₃, SiO₂, solvothermal method, catalytic activity*

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Tuhan Yang Maha Esa yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga naskah rancangan tugas akhir yang berjudul **“Sintesis Katalis UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ dan Aplikasinya dalam Reaksi Esterifikasi Asam Oleat”** dapat terselesaikan. Ucapan terimakasih terutama disampaikan kepada:

1. Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan pengarahan, bimbingan, dan dukungan selama proses penyusunan naskah tugas akhir ini
2. Dr. Afifah Rosyidah, M.Si selaku Dosen Pembimbing dan Dosen Wali atas pengarahan dan dukungan yang telah diberikan selama ini
3. Dr. Djoko Hartanto, M.Si selaku Kepala Laboraturium Kimia Material dan Energi yang telah memberikan pengarahan dan fasilitas untuk melakukan penelitian tugas akhir
4. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc. selaku Kepala Departemen Kimia FMIPA ITS atas fasilitas dan pengarahan yang diberikan selama ini
5. Keluarga yang selalu memberikan semangat, dukungan dan doa untuk saya
6. Teman – teman ANORTHITE yang senantiasa memberikan dukungan
7. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin saya sebutkan satu persatu

Semoga skripsi ini memberikan manfaat, baik bagi penulis maupun pembaca dalam upaya menambah wawasan tentang ilmu kimia.

Surabaya, 3 April 2017

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan.....	3
1.3 Batasan Masalah.....	4
1.4 Tujuan Penelitian.....	4
1.5 Manfaat Penelitian.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 <i>Metal Organic Framework</i> (MOF)	7
2.2 <i>University of Oslo-66</i> (UiO-66)	9
2.3 Metode Solvothermal	11
2.4 Metode Impregnasi.....	12
2.5 Katalis.....	13
2.6 Reaksi Esterifikasi	14
2.7 Karakterisasi Material	15

2.7.1 X-ray Diffraction (XRD).....	15
2.7.2 Fourier Transform Infra Red (FT-IR).....	17
2.9.3 Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)	19
2.9.4 Adsorpsi – Desorpsi Nitrogen	20
2.9.5 Gas Chromatography (GC).....	22
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	27
3.1 Alat dan Bahan	27
3.1.1 Alat	27
3.1.2 Bahan.....	27
3.2 Prosedur Penelitian.....	27
3.2.1 Sintesis UiO-66	27
3.2.2 Sintesis UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	28
3.2.3 Karakterisasi Hasil Sintesis	29
3.2.4 Uji Katalisis	31
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	33
4.1 Sintesis UiO-66	33
4.2 Sintesis UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	35
4.3 Karakterisasi UiO-66, UiO-66/Al ₂ O ₃ dan UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	38
4.3.1 Karakterisasi <i>X – Ray Diffraction</i> (XRD)	39
4.3.2 Karakterisasi Fourier Transform – Infra Red (FTIR).....	42
4.3.3 Karakterisasi <i>Scanning Electron Microscope– Energy Dispersive X-ray</i> (SEM-EDX)	43
4.3.4 Adsorpsi – Desoprsi Nitrogen	47

4.4 Uji Katalisis	50
4.4.1 Reaksi Esterifikasi Asam Oleat	51
4.4.2 Hasil Uji GC (<i>Gas Chromatography</i>)	53
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	57
5.1 Kesimpulan.....	57
5.2 Saran.....	57
DAFTAR PUSTAKA.....	59
LAMPIRAN	69
A. Skema Kerja	69
B. Perhitungan	74
C. Data Base Karakterisasi.....	77

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Prinsip Sintesis MOF (Gliemann dkk., 2012)	7
Gambar 2. 2 Struktur dari Beberapa Macam MOF (Xiang dkk., 2010)	8
Gambar 2. 3 Struktur UiO-66 (Cavka dkk., 2008)	9
Gambar 2. 4 Struktur UiO-66 berbentuk (a) Tetrahedral (b) Oktahedral (Cavka dkk., 2008)	10
Gambar 2. 5 Mekanisme Reaksi Esterifikasi menggunakan Katalis UiO-66 (Cirujano dkk., 2015).....	11
Gambar 2. 6 Prinsip Metode Solvothermal (Lee dkk., 2013).....	12
Gambar 2. 7 Reaksi Esterifikasi (Masduki, 2013)	15
Gambar 2. 8 Prinsip Kerja XRD (Settle, 1997).....	16
Gambar 2. 9 Difraktogram UiO-66 (Abid dkk., 2012).....	17
Gambar 2. 10 Skema Kerja FTIR (Anam dkk., 2007)	18
Gambar 2. 11 Spektra FTIR UiO-66 (Abid dkk., 2012)	19
Gambar 2. 12 Foto SEM UiO-66 (Cavka dkk., 2008).....	20
Gambar 2. 13 Tipe Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen (Sing, 2001)	21
Gambar 2. 14 Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen UiO-66 (Abid dkk., 2012)	22
Gambar 4. 1 (a) Larutan BDC, (b) Larutan $ZrCl_4$	34
Gambar 4. 2 Larutan Hasil Pemanasan selama 24 jam	34
Gambar 4. 3 Padatan UiO-66 Hasil Sintesis	35
Gambar 4. 4 Campuran Hasil Pendinginan (a) UiO-66/ Al_2O_3 , (b) UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (1), (c) UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (2), (d) UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (4) dan (e) UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (6).....	36
Gambar 4. 5 Hasil Sintesis UiO-66/ Al_2O_3 , UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (1), UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (2), UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (4) dan UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (6).....	37
Gambar 4. 6 Massa Material Hasil Sintesis yang Diperoleh (a) UiO-66, (b) UiO-66/ Al_2O_3 , (c) UiO-66/ Al_2O_3 -	

SiO ₂ (1), (d) UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (2), (e) UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (4) dan (f) UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (6).	38
Gambar 4. 7 Difraktogram UiO-66	40
Gambar 4. 8 Difraktogram Material Hasil Sintesis	40
Gambar 4. 9 Spektra Material Hasil Sintesis.....	43
Gambar 4. 10 Foto SEM UiO-66	44
Gambar 4. 11 Foto SEM dari UiO-66/Al ₂ O ₃	44
Gambar 4. 12 Foto SEM dari UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	45
Gambar 4. 13 Spektra EDX UiO-66	46
Gambar 4. 14 Spektra EDX UiO-66/Al ₂ O ₃	46
Gambar 4. 15 Spektra EDX UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	47
Gambar 4. 16 Isoterm Adsorpsi – Desorpsi UiO-66/ Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1).....	48
Gambar 4. 17 Distribusi Ukuran Pori dengan Metode BJH dari UiO-66.....	50
Gambar 4. 18 Distribusi Ukuran Pori dengan Metode BJH dari UiO-66/ Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1).....	50
Gambar 4. 19 Hasil Esterifikasi Asam Oleat (a) Tanpa katalis dan dengan Katalis (b) UiO-66,(c) UiO-66/Al ₂ O ₃ , (d) UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1), (e) UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (2), (f) UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (4), (g) UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (6).....	52
Gambar 4. 20 Fasa Atas Hasil Reaksi Setelah Diuapkan	53
Gambar 4. 21 Fasa Bawah Hasil Reaksi	53
Gambar 4. 22 Kromatogram GC pada hasil esterifikasi asam oleat a)UiO-66, b)UiO-66/Al ₂ O ₃ , c) UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1), c) UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (6).....	55

DAFTAR TABEL

Tabel 4. 1 Massa Material Hasil Sintesis	37
Tabel 4. 2 Data Karakterisasi Hasil Sintesis	39
Tabel 4. 3 Intensitas, Pergeseran Puncak dan % Kristalinitas UiO-66, UiO-66/Al dan UiO-66/Al-Si pada Analisis XRD	41
Tabel 4. 4 Hasil Analisis EDX UiO-66, UiO-66/Al ₂ O ₃ dan UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	45
Tabel 4. 5 Perbandingan Luas Permukaan dan Volume Pori	49
Tabel 4. 6 Uji Katalisis Material	51
Tabel 4. 7 Konsentrasi Metil Oleat	56

DAFTAR LAMPIRAN

A : Skema Kerja	65
B : Perhitungan	70
C : Data Karakterisasi Hasil Sintesis.....	73

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Semakin menipisnya cadangan bahan bakar fosil membuat manusia mencari sumber energi alternatif. Salah satu sumber energi alternatif yang dikembangkan adalah biodiesel. Biodiesel adalah bahan bakar yang terdiri dari campuran mono alkil ester dari rantai panjang asam lemak yang terbuat dari sumber terbarukan seperti minyak nabati, minyak jelantah atau lemak hewan. Biodiesel diperoleh melalui reaksi transesterifikasi trigliserida atau esterifikasi asam lemak bebas. Reaksi esterifikasi asam lemak bebas merupakan reaksi antara asam lemak dan alkohol dengan katalis asam (Vasudevan dkk., 2010). Katalis asam yang digunakan dapat berupa katalis homogen ataupun heterogen. Salah satu contoh katalis asam homogen yang digunakan untuk reaksi esterifikasi asam lemak bebas adalah asam sulfat (H_2SO_4). Namun, katalis ini menyebabkan beberapa masalah antara lain bersifat korosif, tidak dapat digunakan kembali dan membutuhkan biaya tambahan untuk proses pemisahan dan pemurnian (Somnu dkk., 2013; Ong dkk., 2013). Oleh sebab itu, katalis yang digunakan untuk reaksi esterifikasi adalah katalis asam heterogen karena dapat diperoleh dan digunakan kembali dengan biaya yang rendah. Beberapa katalis heterogen yang digunakan untuk reaksi esterifikasi adalah zeolit, karbon dan MOF (Soltani dkk., 2016).

Asam oleat merupakan asam lemak bebas yang sering digunakan untuk mengevaluasi keefektifan kinerja katalis asam heterogen dalam reaksi esterifikasi karena asam oleat paling umum ditemukan pada minyak nabati (Zhang dkk., 2014). Contoh katalis asam heterogen untuk reaksi esterifikasi asam oleat adalah zirkonium sulfat (Junior dkk., 2010), timbal sulfat oksida (James

dkk., 2011), mesopori silika termodifikasi (Martin dkk., 2010; Morales dkk., 2010), zeolit (Chung dkk., 2008; Costa dkk., 2011) dan MOF (Hasan dkk., 2015).

Metal Organic Framework (MOF) adalah material berpori yang terbentuk oleh kluster logam yang berkoordinasi dengan ligan organik. Kelebihan MOF antara lain memiliki porositas, luas permukaan dan kristalinitas yang tinggi dan bentuk porinya mudah diatur (Stock dan Biswas, 2012; Ferey, 2008; Roswell dan Yaghi, 2004) sehingga MOF banyak dimanfaatkan untuk adsorpsi (Eddaoudi dkk., 2002), pemisah dan penyimpan gas (Li dkk., 2009) dan katalis (Gascon dkk., 2014; Corma dkk., 2010). MOF dapat menjadi katalis pada beberapa reaksi antara lain asilasi Friedel-Crafts (Nguyen dkk., 2011), reaksi Knoevenagel (Tran dkk., 2011), esterifikasi (Hasan dkk., 2015) dan transesterifikasi (Zhou dkk., 2009). Untuk meningkatkan kinerja MOF sebagai katalis, aluminium ditambahkan dalam reaksi pembentukan MOF. Hal ini dikarenakan aluminium memiliki karakteristik kekerasan dan kestabilan termal yang tinggi serta bersifat amfoter (Wibowo dkk., 2007). Telah dilaporkan bahwa penambahan Al_2O_3 pada MOF-5, HKUST-1, dan $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{DABCO})]$ dapat meningkatkan aplikasinya dalam pembuatan lapisan film (Hermes dkk., 2007). Selain itu, penambahan Al_2O_3 pada ZIF-8 dapat meningkatkan kemampuan ZIF-8 dalam aplikasinya sebagai membran (Xie dkk., 2012) dan katalis esterifikasi PFAD (Imanisa, 2015). Hapsari, 2015 meneliti penambahan Al_2O_3 pada UiO-66 untuk meningkatkan aktivitas katalis UiO-66 dalam reaksi esterifikasi PFAD. Selain itu, penambahan SiO_2 pada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ menghasilkan padatan yang sisi asam Bronstednya meningkat (Daniell dkk., 2000). Selanjutnya, Kosuge dan Ogata, 2010 melaporkan bahwa penambahan SiO_2 pada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesopori juga meningkatkan kestabilan termal dari material hasil sintesis.

Dalam hal katalis aluminosilikat, penambahan ion logam Al dalam struktur MCM-41 dapat meningkatkan sifat keasamaan MCM-41 baik sisi asam Lewis maupun asam Bronsted (Bhattacharyya dkk., 2001). Pada sintesis H-Al-MCM-41 diketahui bahwa sisi asam dari katalis meningkat seiring dengan menurunnya rasio Si/Al. Material H-Al-MCM-41 digunakan sebagai katalis pada reaksi reduksi benzene pada gasolin dengan propilen. Pada penelitian tersebut diperoleh hasil konversi tertinggi dari benzene yaitu 47,88 % diamati pada penggunaan H-Al-MCM-41 dengan rasio Si/Al = 15 (Mahmoudi dkk., 2015).

University of Oslo-66 (UiO-66) merupakan MOF yang terdiri dari kluster logam Zirkonium ($\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$) yang berkoordinasi dengan ligan organik 1,4-benzenedikarboksilat (H_2BDC). UiO-66 digunakan dalam katalis heterogen maupun penyimpan gas hidrogen. Hal ini dikarenakan UiO-66 memiliki kestabilan termal pada suhu tinggi $\sim 540^\circ\text{C}$, ketahanan terhadap tekanan mekanik yang tinggi, stabil di pelarut air dan pelarut organik pada umumnya (Cavka dkk., 2008). Akan tetapi, UiO-66 kurang memiliki sisi asam sehingga perlu dilakukan penambahan senyawa lain (Arrozi dkk., 2015).

Berdasarkan paparan diatas, dalam penelitian ini disintesis UiO-66 pada padatan pendukung Al_2O_3 dan SiO_2 sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol.

1.2 Permasalahan

Material UiO-66 memiliki luas permukaan yang besar, kestabilan termal pada suhu tinggi $\sim 540^\circ\text{C}$, ketahanan terhadap tekanan mekanik yang tinggi, stabil di pelarut air dan pelarut organik pada umumnya (Cavka dkk., 2008). Akan tetapi, penggunaan UiO-66 sebagai katalis memiliki kekurangan pada sifat keasamannya sehingga perlu dilakukan penambahan senyawa lain (Arrozi dkk., 2015). Penambahan aluminium pada MCM-41

dapat meningkatkan sisi asam sehingga aktivitas katalitiknya sebagai katalis asam semakin meningkat (Bhattacharyya dkk., 2001). Penelitian lainnya menunjukkan bahwa penambahan SiO_2 ke $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ meningkatkan sisi asam Bronsted (Daniell dkk., 2000). Pada penelitian ini, disintesis UiO-66 pada padatan pendukung Al_2O_3 dan SiO_2 yang diharapkan dapat meningkatkan aktivitas katalis UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol.

1.3 Batasan Masalah

Pada penelitian ini, sintesis UiO-66 pada padatan pendukung Al_2O_3 dan SiO_2 dilakukan dengan menggunakan metode solvothermal pada suhu $120\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam dengan pelarut N,N'-dimetilformalmida (DMF). Variasi yang digunakan adalah perbandingan SiO_2 dengan Al_2O_3 yaitu tanpa SiO_2 , 1, 2, 4 dan 6. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD, FT-IR, SEM-EDX, adsorpsi-desorpsi nitrogen dan dilakukan uji aktivitas katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat pada suhu $65\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam. Produk katalisis diuji dengan GC untuk mengetahui *yield* metil ester yang didapatkan.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk :

1. Mendapatkan padatan UiO-66, UiO-66/ Al_2O_3 dan UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2
2. Mengetahui pengaruh penambahan Al_2O_3 dan SiO_2 terhadap struktur UiO-66
3. Mengetahui aktivitas katalis UiO-66, UiO-66/ Al_2O_3 dan UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 pada reaksi esterifikasi asam oleat

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Memberikan data ilmiah mengenai pengaruh penambahan Al_2O_3 dan SiO_2 terhadap struktur UiO-66
2. Memberikan data ilmiah mengenai aktivitas katalis UiO-66, UiO-66/ Al_2O_3 dan UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 pada reaksi esterifikasi asam oleat

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

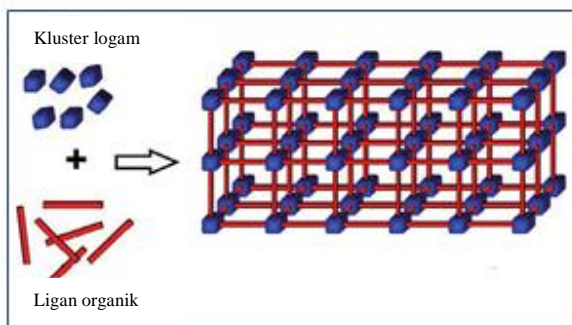
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Metal Organic Framework (MOF)*

Metal Organic Framework (MOF) adalah senyawa hidrida kristalin yang dibentuk oleh kluster logam yang berkoordinasi dengan ligan organik. Kelebihan MOF ini antara lain luas permukaan yang tinggi, ukuran pori yang mudah diatur, prosesnya sederhana, strukturnya beragam dan geometrinya mudah diatur (RowSELL dkk., 2011). Oleh sebab itu, MOF banyak digunakan pada beberapa aplikasi antara lain penyimpanan, pemisah gas, sensor dan katalis heterogen (Bux dkk., 2009).

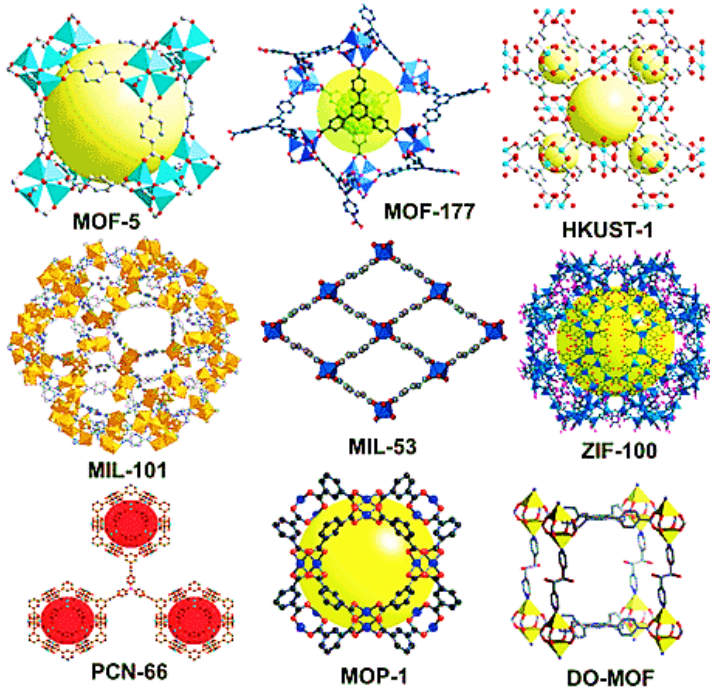
Pada MOF, ligan organik seperti asam karboksilat aromatik divalen dan trivalen atau N yang mengandung aromatik berikatan dengan kluster logam seperti seng, tembaga, kromium, zirkonium untuk membentuk kerangka aktif. Kluster logam pada MOF berfungsi sebagai titik penghubung sedangkan ligan organik berfungsi sebagai jembatan untuk menghubungkan kluster logam-kluster logam membentuk kerangka 3 dimensi (Ma Mingyan, 2011) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.1.



Gambar 2. 1 Prinsip Sintesis MOF (Gliemann dkk., 2012)

MOFs memiliki beberapa sub kelompok yaitu *Metal Organic Framework*, *Zeolitic Imidazolate Framework*, *Hongkong*

University of Science and Technology, University of Oslo dan MIL. Sub kelompok ini didasarkan perbedaan logam, ligan dan strukturnya (Kuppler dkk., 2009). Gambar 2.2 menunjukkan struktur dari macam-macam MOF. Perbedaan logam dan ligan pada MOF menyebabkan perbedaan interaksi antar molekul-molekulnya. Hal ini disebabkan karena adanya perbedaan ukuran atom yang saling berikatan, pertumbuhan kristal dan kerangka MOF serta ukuran pori yang terbentuk pada material tersebut.



Gambar 2. 2 Struktur dari Beberapa Macam MOF (Xiang dkk., 2010)

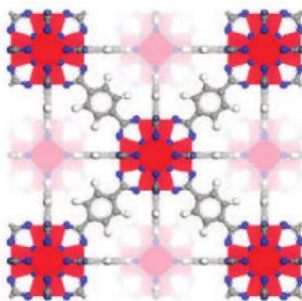
MOF dapat disintesis melalui proses penguapan pelarut, hidrotermal, solvothermal, elektrokimia, mekanokimia dan ultrasonik. Sintesis MOF dipengaruhi oleh mode koordinasi logam

ligan, molekul template, suhu, pelarut dan pH (Stock dan Biswas, 2011)

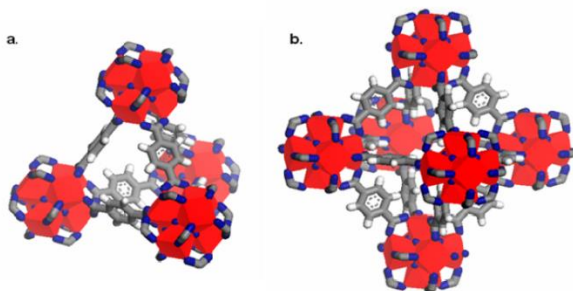
Pada katalis, MOF banyak digunakan sebagai katalis atau sebagai katalis pendukung untuk beberapa reaksi seperti asilasi Friedel-Crafts (Nguyen dkk., 2011), reaksi Knoevenagel (Tran dkk., 2011), esterifikasi (Hasan dkk., 2015) dan transesterifikasi (Zhou dkk., 2009).

2.2 *University of Oslo-66 (UiO-66)*

University of Oslo-66 (UiO-66) atau Zr-BDC merupakan salah satu jenis MOF (*Metal Organic Framework*). UiO-66 terdiri dari kluster logam Zr yang berkoordinasi dengan ligan H_2BDC (asam 1,4-benzenedikarboksilat) yang membentuk *framework*. Rumus molekul dari UiO-66 adalah $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$. UiO-66 mempunyai bilangan koordinasi 12, bilangan koordinasi tertinggi dari MOF yang sudah pernah dilaporkan. Bilangan koordinasi 12 menunjukkan koordinasi atom logam pada struktur logam *closed packed*. UiO-66 memiliki struktur CCP (*Cubic Closed Packed*) seperti pada Gambar 2.3. UiO-66 memiliki kestabilan termal hingga suhu 540 °C (Cavka dkk., 2008).



Gambar 2. 3 Struktur UiO-66 (Cavka dkk., 2008)



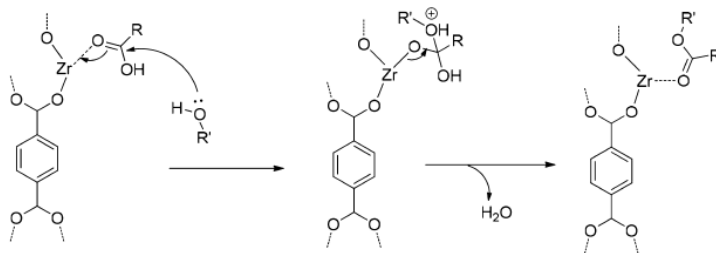
Gambar 2. 4 Struktur UiO-66 berbentuk (a) Tetrahedral (b) Oktahedral (Cavka dkk., 2008)

Struktur UiO-66 memiliki 2 tipe sangkar yaitu tetrahedral dan oktahedral seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.4. Pada gambar tersebut, atom zirkonium, oksigen, karbon dan hidrogen masing-masing ditunjukkan dengan warna merah, biru, abu-abu dan putih secara berurutan (Cavka dkk., 2008).

Pada penelitian sebelumnya, dihasilkan UiO-66 dengan ukuran partikel 200 nm, daerah BET 1080 m²/g dan volume pori 0,52 cm³/g (Cavka dkk., 2008). Penelitian selanjutnya didapatkan peningkatan pada luas daerah BET sebesar 1433 m²/g dan volume pori sebesar 0,63 cm³/g. Peningkatan kapasitas adsorpsi untuk penyimpanan gas dapat dilakukan melalui proses aktivasi (Abid dkk., 2012). UiO-66 hasil sintesis memiliki luas permukaan BET 841,299 m²/g (Rahmawati dkk., 2014). UiO-66 memiliki luas permukaan BET sebesar 497 m²/g (Fajrin, 2016). Penelitian yang dilakukan oleh Hapsari, 2015 melaporkan bahwa UiO-66 hasil sintesis memiliki luas permukaan BET 951,45 m²/g dan volume pori sebesar 0,84 cm³/g.

UiO-66 digunakan sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi asam laurat dengan metanol diperoleh *yield* sebesar 94% dengan kondisi reaksi perbandingan asam laurat:metanol = 1:26, katalis yang digunakan 8 % dan waktu reaksi selama 2 jam. Mekanisme

reaksi esterifikasi asam karboksilat dengan katalis UiO-66 ditunjukkan pada Gambar 2.5 dimana oksigen aldehyd pada asam karboksilat berkoordinasi dengan logam Zr pada UiO-66. Selanjutnya, pasangan elektron bebas pada oksigen di alkohol menyerang karbon aldehyd sehingga terjadi pelepasan hidrogen. Setelah itu, terjadi pelepasan ester dari katalis UiO-66 (Cirujano dkk., 2015). Hapsari, 2015 meneliti penambahan Al_2O_3 pada UiO-66 untuk meningkatkan aktivitas katalis UiO-66 dalam reaksi esterifikasi PFAD. UiO-66 juga diketahui sebagai katalis yang efektif dan efisien untuk reaksi transesterifikasi tributirin dan minyak kedelai dengan metanol dimana katalis UiO-66 relatif stabil dan dipergunakan kembali hingga 4 siklus (Zhou dkk., 2016).



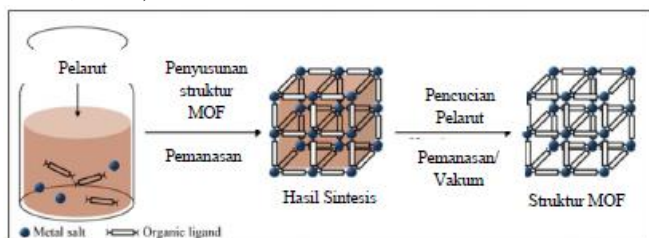
Gambar 2. 5 Mekanisme Reaksi Esterifikasi menggunakan Katalis UiO-66 (Cirujano dkk., 2015)

2.3 Metode Solvothermal

Metode solvothermal adalah metode sintesis yang dilakukan pada suhu antara 100–1000 °C dan tekanan tinggi dengan melibatkan pelarut organik selain air di dalam wadah tertutup pada *hot plate* atau oven dalam kondisi statis. Penggunaan pelarut organik ini bertujuan untuk mende protonasi ligan organik agar dapat berikatan dengan logam pusat (Yan dkk., 2014). Selain itu, penggunaan pelarut berpengaruh terhadap luas permukaan,

kristalinitas dan kestabilan termal material sintesis (Yiamsawas dkk., 2009). Metode solvothermal dapat digambarkan seperti Gambar 2.6. Metode solvothermal menggunakan prinsip penumbuhan kristal dalam campuran pelarut dengan pemanasan dan pencucian pelarut sehingga didapatkan struktur MOF yang diinginkan. Metode ini biasanya menggunakan *autoclave*. Di dalam *autoclave*, terjadi proses penguapan pelarut dan volume gas akan bertambah. Pada suhu yang tinggi, atom–atom yang terdapat pada *autoclave* akan menata ulang strukturnya hingga terjadi proses nuklesi dan terbentuk kristal baru (Lee dkk., 2013). Kelebihan metode ini adalah mudah, cepat, kemurnian tinggi, distribusi ukuran pori teratur dan ukuran partikelnya seragam (Somiya dkk., 2000).

Metode solvothermal hingga kini terus dikembangkan. Hal ini disebabkan karena suhu, tekanan, komposisi pelarut dan stokiometri reaktan yang digunakan pada metode solvothermal akan mempengaruhi karakteristik material hasil sintesis. Sehingga perlu diketahui kondisi optimal pada sintesis MOF secara solvothermal (Xiao dkk., 2009).



Gambar 2. 6 Prinsip Metode Solvothermal (Lee dkk., 2013)

2.4 Metode Impregnasi

Penambahan material sebagai pendukung dilakukan untuk meningkatkan karakteristik dari material sehingga lebih optimal untuk digunakan. Pada metode impregnasi, logam atau senyawa yang akan digunakan sebagai impreg dibuat terlebih dahulu.

Setelah itu, bahan tersebut ditambahkan ke logam. Hal ini menyebabkan kontak antara logam dasar dengan larutan impregnasi. Kemudian, campuran tersebut dikeringkan untuk menghilangkan sisa pelarut dan diaktivasi melalui kalsinasi, reduksi atau reaksi sejenisnya (Perego dkk., 1997). Penggunaan metode impregnasi bertujuan agar material yang ingin disintesis akan tertempel pada logam impreg. Akan tetapi, logam tersebut tetap berada pada material dan bukan sebagai *template*.

2.5 Katalis

Katalis adalah suatu zat yang mempercepat reaksi dengan menurunkan energi aktivasi, ikut bereaksi dan terbentuk kembali diakhir reaksi. Energi aktivasi adalah energi minimum yang diperlukan untuk memulai suatu reaksi.

Katalis dapat dibagi menjadi 3 bagian besar yaitu sebagai berikut :

1. Katalis Homogen

Katalis homogen merupakan katalis yang mempunyai fasa yang sama dengan reaktannya. Contohnya adalah ZnCl_2 , ZnBr_2 , AlCl_3 , NiO , ZnO , Cr_2O_3 dan lain-lain. Katalis homogen dapat dengan mudah ditambahkan pada suatu reaksi, mudah diproduksi kembali dan memiliki selektivitas yang tinggi namun sulit untuk dipisahkan dari produknya.

2. Katalis Heterogen

Katalis heterogen merupakan katalis yang mempunyai fasa yang berbeda dengan reaktannya. Misalnya katalis ruah (*bulk catalyst*) dan katalis pendukung (*supported catalyst*). Katalis ruah sebagian besar terdiri dari material yang aktif, seperti silika, alumina, katalis Zn-Cr oksida dan besi Molibdat (Perego dan Villa, 1997). Sedangkan katalis pendukung dapat dibedakan menjadi *supported* logam, oksida, sulfida dan *supported* basa. Katalis heterogen mempunyai kelebihan mudah dipisahkan dari produknya tetapi terkadang *yield* yang diperoleh tidak terlalu besar.

Pengaruh massa katalis kurang begitu penting dibandingkan dengan pengaruh *surface area*-nya. Mekanisme yang terjadi pada katalis heterogen, melibatkan proses adsorpsi dan desorpsi. Proses adsorpsi akan membawa molekul reaktan pada sisi aktif dari katalis yang akan merubah sifat dari reaktan, membentuk *intermediet* tertentu, kemudian produk dilepaskan dari permukaan melalui proses desorpsi

3. Biokatalis

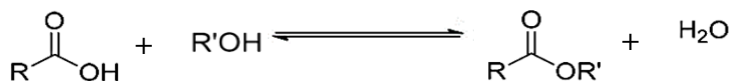
Biokatalis merupakan katalis yang biasa terjadi pada makhluk hidup, seperti enzim, proses biokatalitik dalam sel dan *immobilized* enzim (Perego dan Villa, 1997).

Tingkat keasamaan pada katalis sangat diperlukan pada banyak katalis yang selama ini dibuat oleh para peneliti. Beberapa diantaranya adalah keasamaan yang diungkapkan oleh Molnar dkk., (2001) bahwa semakin tinggi permukaan spesifik keasaman suatu katalis, maka semakin tinggi juga aktivitas katalis tersebut, yang dibuktikan dengan penelitiannya mengenai aktivitas katalis SiO_2 dan MCM-41 meningkat dengan menambah sedikit Cs ke dalam *framework*-nya, karena adanya peningkatan permukaan keasaman.

2.6 Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi adalah reaksi antara asam karboksilat dengan alkohol menghasilkan ester dan air seperti yang ditunjukkan Gambar 2.7. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi *reversible* karena ester dapat dihidrolisis oleh air menghasilkan asam karboksilat dan alkohol kembali. Reaksi esterifikasi dapat menggunakan katalis untuk mempercepat reaksi pembentukan produknya. Katalis yang digunakan dapat berupa katalis homogen dan heterogen. Katalis homogen yang digunakan yaitu asam sulfat, asam fosfat, asam klorida dan asam sulfonat organik. Penggunaan katalis homogen memiliki dampak yaitu bersifat korosif, tidak dapat digunakan kembali dan membutuhkan biaya tambahan untuk

proses pemisahan dan pemurnian (Somnu dkk., 2013; Ong dkk., 2013). Penggunaan katalis heterogen untuk reaksi esterifikasi tengah dikembangkan, hal ini disebabkan karena dapat diperoleh dan digunakan kembali dengan biaya yang rendah. Beberapa katalis heterogen yang digunakan untuk reaksi esterifikasi adalah zeolit, karbon dan MOF (Soltani dkk., 2016).



Gambar 2. 7 Reaksi Esterifikasi (Masduki, 2013)

Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi esterifikasi antara lain rasio minyak dengan alkohol, jumlah katalis, suhu dan waktu reaksi. Rasio minyak dengan alkohol berpengaruh ketika alkohol yang digunakan berlebih, karena alkohol berlebih maka produksi air akan berlebih sehingga akan bereaksi kembali dengan metil ester sehingga reaksi menjadi berbalik (Lokman dkk., 2015).

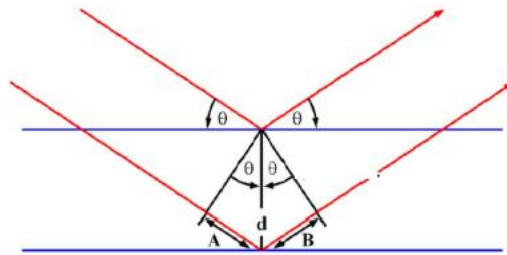
MIL-101 (Cr)-SO₃H digunakan sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi asam oleat dan *yield* yang diperoleh adalah 64 % pada suhu 150 °C selama 10 menit (Hasan dkk., 2015). Zeolit Y digunakan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat dan diperoleh *yield* sebesar 85 % dengan kondisi reaksi rasio molar asam:etanol = 1:6, katalis yang digunakan 5 % dan waktu pengadukan 60 menit (Doyle dkk., 2016).

2.7 Karakterisasi Material

2.7.1 X-ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) adalah salah satu teknik karakterisasi yang digunakan untuk menentukan struktur dan kristalinitas dari suatu material. Metode

XRD banyak digunakan untuk mengidentifikasi dan mengkarakterisasi material. Untuk mengidentifikasi suatu material maka dibutuhkan difraktogram standar untuk mencocokkan dengan difraktogram hasil sintesis. Prinsip XRD yaitu sinar X yang ditembakkan ke suatu sampel akan berinteraksi dengan elektron-elektron yang terdapat dalam sampel. Interaksi ini akan menghasilkan hamburan cahaya yang sesuai dengan struktur dan keteraturan kristal-kristal sampel. Hamburan ini kemudian ditangkap oleh detektor (Skoog dkk., 2007)



Gambar 2. 8 Prinsip Kerja XRD (Settle, 1997)

Sudut kedatangan sinar x dan spektrum pantulan berhubungan langsung dengan *lattice spacing* dari kristal yang dianalisis. Pola difraksi di plotkan berdasarkan intensitas peak yang menyatakan peta parameter kisi kristal atau indeks Miller (hkl) sebagai fungsi 2θ , dimana θ merupakan sudut difraksi berdasarkan persamaan Bragg. Interpretasi Hukum Bragg dilakukan berdasarkan asumsi bahwa permukaan dari asal sinar x dipantulkan adalah datar seperti ditunjukkan pada Gambar 2.8. Hukum Bragg adalah sebagai berikut:

$$n \lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

dimana :

d = jarak antar lapisan atom atau ion yang berdekatan

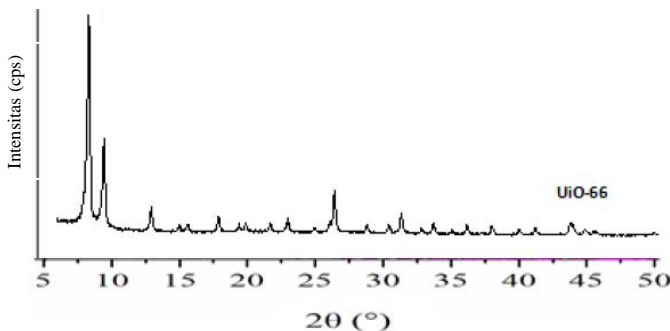
λ = panjang gelombang radiasi sinar X

n = urutan pantulan

Kristalinitas dapat ditentukan dengan XRD melalui perbandingan intensitas atau luasan peak sampel dengan intensitas atau luasan peak standar. Secara matematis dapat ditulis yaitu :

$$\text{Kristalinitas} = \frac{\text{Intensitas peak hkl sampel}}{\text{Intensitas peak hkl standar}} \times 100 \% \quad (2.2)$$

Difraktogram UiO-66 memiliki puncak pertama pada sudut $2\theta=7,4$ dan memiliki puncak kedua pada sudut $2\theta=8,5^\circ$. Kedua puncak tersebut merupakan puncak karakteristik yang dimiliki material UiO-66 seperti yang dilaporkan Abid dkk., 2012 dan Cavka dkk., 2008. Difraktogram UiO-66 seperti ditunjukkan pada Gambar 2.9.



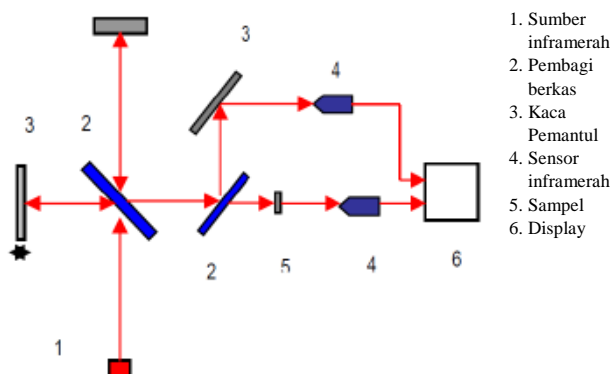
Gambar 2. 9 Difraktogram UiO-66 (Abid dkk., 2012)

2.7.2 Fourier Transform Infra Red (FT-IR)

FT-IR memberikan informasi karakteristik katalis di permukaan dalam hal struktur oksida logam. Posisi bands atau peak menunjukkan ikatan logam-oksigen yang sebenarnya. Metode karakterisasi ini dapat juga memberikan sifat-sifat suatu sisi permukaan terhadap molekul probe tertentu, sehingga interaksi antar molekul dan reaktivitas permukaan dapat dipelajari. FT-IR

menggunakan KBr dimana sampel katalis dicampur dengan KBr dengan perbandingan tertentu. Spektrum IR dilakukan dengan metode absorbansi pada 298 K dengan bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} dengan resolusi 2 cm^{-1} (Leofanti dkk., 1997).

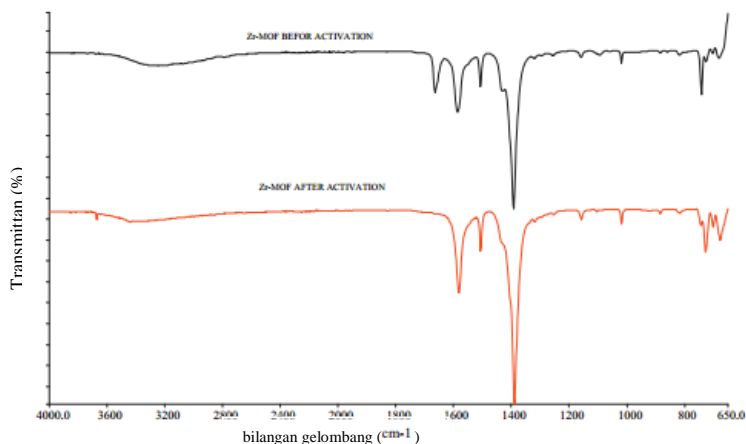
Spektrofotometer IR mendeteksi vibrasi spesifik dari suatu gugus fungsi suatu materi. Ketika radiasi infra merah berinteraksi dengan molekul, maka molekul akan menyerap energi untuk bervibrasi *stretching* maupun *bending* (Pavia dkk., 2009). Skema kerja alat FTIR ditunjukkan pada Gambar 2.10.



Gambar 2. 10 Skema Kerja FTIR (Anam dkk., 2007)

Gambar 2.11 menjelaskan mengenai spektra UiO-66. Spektra UiO-66 muncul beberapa pita serapan pada daerah *fingerprint* dengan bilangan gelombang $< 1400 \text{ cm}^{-1}$ dan empat puncak serapan lainnya pada daerah bilangan gelombang $> 1400 \text{ cm}^{-1}$. Pada bilangan gelombang $746,4 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan ikatan Zr-O dari material UiO-66. Vibrasi Zr-O muncul pada bilangan gelombang $600-700 \text{ cm}^{-1}$ berdekatan dengan vibrasi *bending* dari C-H maupun O-H. Selain itu, masing-masing spektra muncul puncak serapan pada daerah bilangan gelombang $1390-1400 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan C-O dari gugus C-OH karboksilat. Padatan UiO-66 untuk ikatan C=C gugus aromatik berasal dari

ligan organik muncul pada bilangan gelombang 1500–1580 cm^{-1} . Puncak serapan ikatan C=O gugus karboksilat muncul pada bilangan gelombang 1650-1658 cm^{-1} . Pergeseran terjadi pada ikatan C=O gugus karboksilat yang seharusnya muncul pada bilangan gelombang 1700–1730 cm^{-1} . Hal tersebut mengindikasikan adanya koordinasi dengan logam pusat melalui O^- membentuk struktur selama proses deprotonasi (Abid dkk., 2012).



Gambar 2. 11 Spektra FTIR UiO-66 (Abid dkk., 2012)

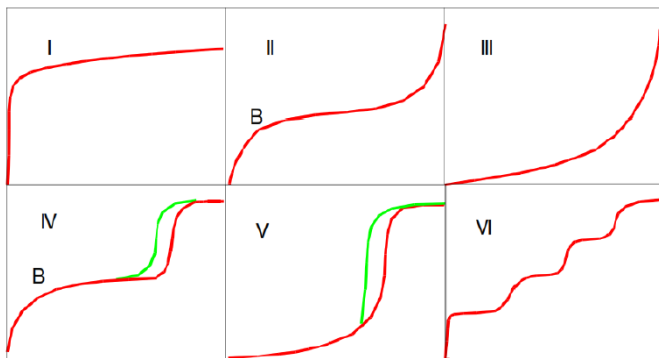
2.9.3 Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)

SEM adalah salah satu teknik karakterisasi material dimana mikroskop elektron menggunakan berkas elektron untuk menggambar profil permukaan benda. Prinsip kerja dari SEM adalah berkas elektron yang berenergi tinggi ditembakkan ke permukaan benda, sehingga permukaan benda yang terkena berkas elektron memantulkan kembali berkas tersebut atau menghasilkan elektron sekunder ke segala arah. Detektor di dalam SEM mendeteksi elektron yang dipantulkan dengan intensitas tertinggi. Lokasi permukaan benda yang ditembak dengan berkas elektron di

memiliki beberapa model untuk menghitung luas permukaan padatan dan ukuran pori yaitu :

1. Isoterm adsorpsi Langmuir yaitu adsorpsi yang terjadi pada lapisan *monolayer* dimana adsorpsi ini berkelakuan ideal dalam fasa uap. Model ini digunakan untuk mengukur luas permukaan
2. Isoterm adsorpsi BET yaitu adsorpsi yang terjadi pada lapisan *multilayer* yang digunakan untuk mengukur luas permukaan
3. Isoterm adsorpsi Freundlich yaitu adsorpsi zat terlarut pada padatan adsorben (Andreas dkk., 2015)

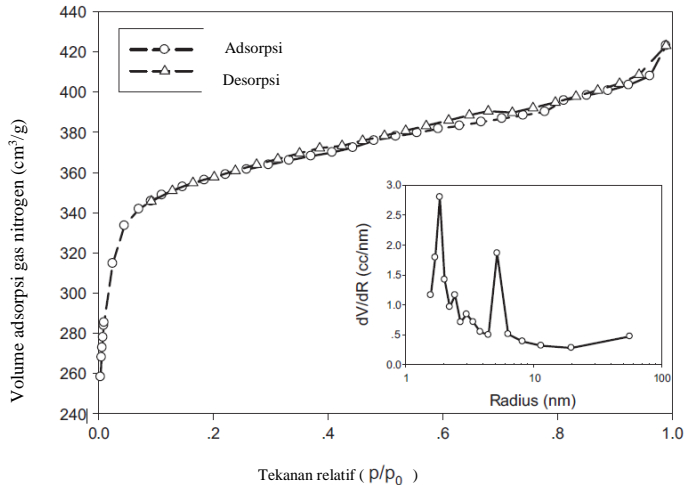
Terdapat 6 grafik isoterm seperti pada Gambar 2.13 yang digunakan untuk menentukan luas permukaan dan pori. Tipe I khas untuk padatan mikropori, tipe II khas untuk padatan tidak berpori, tipe III khas material dengan gaya kohesi yang lebih kuat antara molekul adsorbat daripada adhesi molekul adsorbat dengan adsorben. Tipe IV dan V khas untuk padatan mesopori yang memiliki *loop histerisis*. Tipe VI khas untuk karbon yang tidak berpori (Sing, 2001).



Gambar 2. 13 Tipe Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen (Sing, 2001)

Berdasarkan Gambar 2.14, isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari UiO-66 menunjukkan isoterm tipe I yaitu material mikropori. Luas daerah BET dari UiO-66 sebesar 1433 m²/g dan volume pori

sebesar $0,63 \text{ cm}^3/\text{g}$. Peningkatan kapasitas adsorpsi untuk penyimpanan gas dapat dilakukan melalui proses aktivasi (Abid dkk., 2012).



Gambar 2. 14 Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen UiO-66 (Abid dkk., 2012)

2.9.5 Gas Chromatography (GC)

Kromatografi Gas adalah alat yang digunakan untuk memisahkan komponen suatu campuran dan juga dapat digunakan untuk mengidentifikasi, penentuan kuantitas dan pengumpulan senyawa yang telah dipisahkan tersebut. Prinsip pemisahan secara kromatografi gas adalah penyebaran cuplikan diantara 2 fasa. Pemisahan tercapai dengan partisi sampel antara fasa gas bergerak dan fasa diam berupa cairan dengan titik didih tinggi, tidak mudah menguap yang terikat pada zat padat penunjangnya. Kelebihan kromatografi gas adalah kolom yang digunakan lebih panjang untuk menghasilkan efisiensi pemisahan yang tinggi, keseimbangan partisi antara gas dan cair berlangsung cepat sehingga analisis relatif cepat dan sensitivitasnya tinggi. Fasa gas

dibandingkan sebagai fasa cair tidak bersifat reaktif terhadap fasa diam dan zat-zat terlarut. Kelemahannya adalah teknik ini terbatas untuk zat yang mudah menguap (McNairn dan Bonelli, 1998).

Kromatografi gas dapat memberikan informasi kuantitatif. Terdapat 3 jenis metode analisis kuantitatif kromatografi gas yaitu metode standar kalibrasi, metode standar internal dan metode normalisasi area.

1. Metode standar kalibrasi

Untuk analisis dengan metode ini harus disiapkan beberapa larutan standar yang komposisinya sama dengan analit. Kemudian tiap larutan standar diukur dengan kromatografi gas sehingga diperoleh kromatogram untuk tiap larutan standar. Selanjutnya diplot area puncak atau tinggi puncak sebagai fungsi konsentrasi larutan standar.

2. Metode normalisasi area

Metode analisis ini bertujuan untuk mengurangi kesalahan yang berhubungan dengan injeksi cuplikan. Metode ini diperlukan elusi yang sempurna, semua komponen campuran harus keluar dari kolom. Area setiap puncak dihitung, kemudian area-area puncak tersebut dikoreksi terhadap respon detektor untuk jenis senyawa yang berbeda. Selanjutnya konsentrasi analit ditentukan dengan membandingkan area suatu puncak terhadap total area semua komponen (Handayana, 2006)

3. Metode standar internal

Metode ini merupakan cara yang paling baik untuk mendapatkan hasil yang akurat. Metode ini diawali dengan penambahan senyawa standar yang diketahui beratnya ke dalam cuplikan. Senyawa standar tersebut harus yang tidak terdapat di dalam cuplikan. Untuk menghitung berat masing-masing komponen dalam cuplikan, luas puncak dari senyawa standar dipakai sebagai pembanding. Syarat utama senyawa standar adalah senyawa tersebut terelusi terpisah dari masing-masing komponen penyusun cuplikan, tetapi letak puncaknya tidak jauh dari puncak komponen dan sebaiknya ada

diantaranya. Senyawa standar harus mempunyai gugus fungsional yang serupa atau merupakan senyawa yang serupa dengan komponen dalam cuplikan. Selain itu harus stabil dalam kondisi analisis dan tidak bereaksi dengan cuplikan yang dianalisis.

Langkah pertama dalam melaksanakan metode standar internal adalah menyiapkan larutan standar dan menentukan besarnya faktor respon relatif atau respon faktor dari masing-masing komponen terhadap standar internalnya. Kemudian campuran dari standar dan cuplikan yang masing-masing beratnya diketahui diinjeksikan kedalam kromatograf.

Perhitungan GC secara kuantitatif dengan menggunakan Standar Internal (SI) melibatkan beberapa variabel antara lain respon rasio analit, rasio jumlah analit (*Amount Rasio*) dan Respon Faktor (RF).

$$\text{Respon jumlah analit} = \text{Amount Rasio} = \frac{C_x}{C_{SI}} \quad (2.5)$$

$$\text{Rasio respon analit} = \frac{A_x}{A_{SI}} \quad (2.6)$$

dimana :

C_x : jumlah analit (mg/mL)

C_{SI} : jumlah standar internal (mg/mL)

A_x : luas area analit

A_{SI} : luas area standar internal

Setelah diketahui respon analit, kemudian dapat dihitung respon faktor, konsentrasi analit, % berat analit serta aktivitas dan selektivitas sampel. Respon faktor digunakan untuk menghitung respon detektor yang berbeda antara senyawa analit dan senyawa standar internal.

$$\text{Respon Faktor (RF)} = \frac{\text{Respon jumlah analit (X)}}{\text{Rasio respon analit (Y)}} \quad (2.7)$$

$$\text{Konsentrasi analit} = (\text{Respon rasio analit}) \times \text{RF} \times [\text{SI}] \quad (2.8)$$

$$\% \text{ berat analit} = \frac{[\text{Konsentrasi sampel}] \times 100}{[\text{Sampel}]} \quad (2.9)$$

$$\% \text{ konversi} = \frac{\% \text{berat reaktan awal} - \% \text{berat produk sisa}}{\% \text{berat awal}} \times 100\% \quad (2.10)$$

$$\% \text{selektivitas} = \frac{\% \text{ berat produk}}{\% \text{berat reaktan awal} - \% \text{berat sisa produk}} \times 100\% \quad (2.11)$$

(Udayakumar dkk., 2006)

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas beker, botol vial, botol pereaksi 100 mL, batang pengaduk, corong pisah, pipet ukur 10 mL, pipet ukur 2 mL, propipet, pipet tetes, botol timbang, kaca arloji, *magnetic stirrer*, labu ukur, labu leher dua, kondensor, *hot plate* dan oven. Peralatan yang digunakan untuk karakterisasi adalah *X-Ray Diffraction* (XRD) (XRD-JOEL), spektrofotometer *Fourier Transform-Infra Red* (FT- IR) (8400S Shimadzu), *Scanning Electron Microscope- Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX) (SEM-Zeiss EVO MA10), *gas sorption analyzer* (Quantachrome Instruments) dan *gas chromatography* (HP INNOWAX).

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah zirkonium tetraklorida (ZrCl_4) (Sigma Aldrich, 99,0%), N,N'-dimetilformida (DMF) (Merck, 99,8%), asam 1,4-benzendikarboksilat (H_2BDC) (Sigma Aldrich, 99,0%), kloroform (CH_3Cl) (Merck, 99,9%), silika 60 H yang selanjutnya disebut SiO_2 (Merck), alumunium oksida (Al_2O_3) (Sigma Aldrich), metanol (Merck), asam oleat (Sigma Aldrich) dan n-heksana (Merck).

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Sintesis UiO-66

Sintesis UiO-66 dilakukan dengan mengacu pada prosedur yang telah dilaporkan oleh Rahmawati dkk., 2014. Sebanyak 0,2490 gram (1,5 mmol) asam 1,4-benzendikarboksilat (H_2BDC) dilarutkan dalam 15 mL N,N'-dimetilformida (DMF) yang selanjutnya disebut larutan A. Di tempat lain, sebanyak 0,3490

gram (1,5 mmol) zirkonium tetraklorida (ZrCl_4) dilarutkan dalam 15 mL N,N'-dimetilformida (DMF) yang selanjutnya disebut larutan B. Kemudian larutan A dicampur dengan larutan B dan dimasukkan ke dalam botol pereaksi dan diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Selanjutnya, campuran tersebut dipanaskan di dalam oven pada suhu 120 °C selama 24 jam dalam keadaan statis. Campuran tersebut didinginkan hingga mencapai suhu ruang dan didekantasi hingga diperoleh padatan. Padatan dicuci dengan cara direndam dalam 30 mL N,N'-dimetilformida (DMF) selama 24 jam. Setelah itu, padatan dicuci kembali dengan cara direndam di dalam 30 mL kloroform selama 24 jam dan diulangi sebanyak 2 kali. Padatan dikeringkan dalam oven pada suhu 90 °C selama 2 jam. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD, FT-IR, SEM-EDX dan adsorpsi-desorpsi nitrogen.

3.2.2 Sintesis UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2

Sebanyak 0,2490 gram (1,5 mmol) asam 1,4-benzendikarboksilat (H_2BDC) dilarutkan dalam 15 mL N,N'-dimetilformida (DMF) dan diaduk dengan *magnetic stirrer* di dalam botol pereaksi. Setelah itu, ditambahkan Al_2O_3 dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Kemudian, campuran ditambahkan SiO_2 dengan perbandingan Si/Al yang terdapat pada tabel 3.1. Campuran ini selanjutnya disebut campuran A. Di tempat lain, sebanyak 0,3490 gram (1,5 mmol) zirkonium tetraklorida (ZrCl_4) dilarutkan dalam 15 mL N,N'-dimetilformida (DMF) yang selanjutnya disebut larutan B. Larutan B dicampurkan ke dalam campuran A dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam. Kemudian, campuran tersebut dipanaskan di dalam oven dengan suhu 120 °C selama 24 jam dalam keadaan statis. Selanjutnya, campuran tersebut didinginkan hingga mencapai suhu ruang dan

didekantasi hingga didapatkan padatan. Padatan dicuci dengan cara direndam dalam 30 mL N,N'-dimetilformida (DMF) selama 24 jam. Setelah itu, padatan dicuci kembali dengan cara direndam di dalam 30 mL kloroform selama 24 jam dan diulangi sebanyak 2 kali. Selanjutnya, padatan dikeringkan dalam oven pada suhu 90 °C selama 2 jam. Padatan yang didapatkan ditimbang massanya dan diberi notasi yang tertera pada Tabel 3.1. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD, FT- IR, SEM-EDX dan adsorpsi-desorpsi nitrogen.

Tabel 3. 1 Notasi Hasil Sintesis dan Massa Al₂O₃ dan SiO₂

Padatan	Notasi	Massa Al ₂ O ₃ (gram)	Massa SiO ₂ (gram)
UiO-66	UiO-66	0	0
UiO-66/Al ₂ O ₃	UiO-66/Al ₂ O ₃	0,3	0
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ rasio Si/Al =1	UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1)		0,1802
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ rasio Si/Al =2	UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (2)		0,3605
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ rasio Si/Al =4	UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (4)		0,7210
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ rasio Si/Al = 6	UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (6)		0,9624

3.2.3 Karakterisasi Hasil Sintesis

3.2.3.1 Karakterisasi X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi XRD digunakan untuk mengetahui struktur keteraturan kristal, struktur kristal dan komposisi suatu kristal. Karakterisasi hasil sintesis dilakukan dengan radiasi Cu K α (λ = 1,5406 Å), percepatan tegangan yaitu 40 kV dan arus yaitu 40 mA. Sudut 2 θ yang digunakan adalah sebesar 5-50° dengan interval sebesar 0,02°. Sampel hasil sintesis diletakkan di dalam *holder*

yang telah disediakan dan kemudian dianalisis sehingga didapatkan difraktogram yang terdiri dari sudut 2θ sebagai sumbu x dengan intensitas puncak sampel sebagai sumbu y.

3.2.3.2 Karakterisasi *Fourier Transform- Infra Red* (FTIR)

Karakterisasi FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada material hasil sintesis. Karakterisasi dilakukan pada bilangan gelombang $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dengan resolusi 4 cm^{-1} dan metode dilemahkan Total Refraktansi (ATR). Sampel hasil sintesis dicampur dengan KBr (1 : 99) dengan cara ditumbuk dengan mortar agat dan dimampatkan dengan menggunakan tekanan hidrolik kemudian dicetak menjadi bentuk pelet. Setelah itu, pelet tersebut ditempatkan di dalam *pellet holder* dan dimasukkan dalam holder FT-IR sehingga didapatkan spektra berupa kurva antara bilangan gelombang sebagai sumbu x dengan transmittan sebagai sumbu y.

3.2.3.3 Karakterisasi *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX)

Karakterisasi SEM digunakan untuk mengetahui morfologi dan ukuran partikel material hasil sintesis. Sampel hasil sintesis diletakkan pada permukaan *sample holder* yang telah berisi *copper type* dan kemudian dilakukan *coating* lapis emas agar permukaan sampel hasil sintesis dapat dideteksi oleh SEM-EDX sehingga didapatkan gambar berupa morfologi hasil sintesis.

3.2.3.4 Karakterisasi Adsorpsi – Desorpsi Nitrogen

Karakterisasi isothermal adsorpsi – desorpsi nitrogen dilakukan untuk mengetahui pengukuran luas permukaan dan distribusi ukuran pori material hasil sintesis. Suhu *digesting* yang digunakan adalah $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan akan didapat nilai P/P_0 dan nilai transformasi BET untuk perhitungan luas area.

3.2.4 Uji Katalisis

Uji aktivitas katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat dilakukan dalam beberapa tahap yaitu reaksi esterifikasi dan uji GC.

3.2.4.1 Reaksi Esterifikasi Asam Oleat

Sintesis metil ester dilakukan melalui reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol menggunakan katalis UiO-66, UiO-66/ Al_2O_3 dan UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 . Reaksi esterifikasi dilakukan dengan metode refluks, rasio molar asam : metanol (1 : 30) dan katalis 5% berat terhadap asam oleat. Pertama-tama, metanol dimasukkan ke dalam labu leher dua. Kedua, ditambahkan katalis ke dalam labu leher dua. Selanjutnya, ditambahkan asam oleat dan diaduk dengan kecepatan pengadukan 600 rpm pada suhu 65 °C selama 2 jam. Setelah reaksi selesai, hasil reaksi dimasukkan ke dalam corong pisah hingga terdapat 3 fasa. Fasa atas diambil dan ditambahkan n-heksana kemudian diuapkan.

3.2.4.2 Uji Gas Chromatography (GC)

Hasil reaksi esterifikasi asam oleat dikarakterisasi dengan *Gas Chromatography* (GC) untuk menentukan konsentrasi metil ester yang terbentuk melalui luas puncaknya sehingga *yield* diperoleh. Spesifikasi GC yang digunakan adalah jenis detektor FID dengan ukuran kolom 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . Suhu awal GC diatur sebesar 100 °C selama 2 menit kemudian dinaikkan dengan laju 10 °C/menit hingga mencapai suhu 150 °C selama 2 menit selanjutnya dinaikkan dengan laju 10 °C/menit hingga mencapai suhu 220 °C selama 2 menit kemudian dinaikkan kembali laju 5 °C/menit hingga mencapai suhu 250 °C. Hasil esterifikasi asam oleat dilarutkan dalam n-heksana lalu disuntikkan pada GC menggunakan *microliter syringe*.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

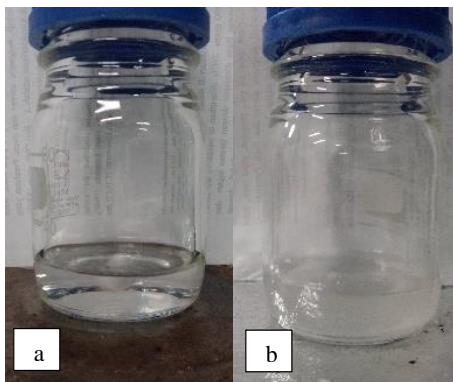
BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, telah dilakukan sintesis UiO-66 dengan prekursor zirkonium tetraklorida (ZrCl_4) dan asam 1,4-benzendikarboksilat (H_2BDC) dalam pelarut N,N'-dimetilformalmida (DMF). Sintesis UiO-66 pada padatan pendukung Al_2O_3 dan SiO_2 dilakukan dengan penambahan SiO_2 dan Al_2O_3 dengan variasi perbandingan Si/Al yaitu tanpa SiO_2 , 1, 2, 4 dan 6. Metode yang digunakan untuk sintesis UiO-66 adalah metode solvothermal pada suhu 120°C selama 24 jam. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD, FT-IR, SEM-EDX dan adsorpsi-desorpsi nitrogen. Selain itu, padatan hasil sintesis digunakan sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi asam oleat dan metanol.

4.1 Sintesis UiO-66

Sintesis UiO-66 dilakukan menggunakan metode solvothermal yang telah dilaporkan oleh Rahmawati dkk., 2014 karena padatan yang dihasilkan memiliki *yield* yang lebih besar dibandingkan penelitian Cavka dkk., 2008 dan Abid dkk., 2012. Pada penelitian ini, masing-masing prekursor yaitu zirkonium tetraklorida (ZrCl_4) dan asam 1,4-benzendikarboksilat (H_2BDC) dilarutkan dalam pelarut N,N'-dimetilformalmida (DMF). Asam 1,4-benzendikarboksilat (H_2BDC) dilarutkan dengan N,N'-dimetilformalmida (DMF) agar ligan dapat terprotonasi lebih cepat dan membentuk O⁻ yang akan bereaksi dengan ion logam (Yan dkk., 2014). Larutan yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 4.1 (a) dan (b). Kedua larutan dicampurkan ke dalam botol pereaksi dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Campuran yang dihasilkan berwarna putih keruh. Pengadukan berfungsi mencampurkan prekursor secara sempurna.



Gambar 4. 1 (a) Larutan BDC, (b) Larutan ZrCl_4

Selanjutnya, campuran tersebut dipanaskan di dalam oven pada suhu $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam. Setelah proses pemanasan, terbentuk gel berwarna putih seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.2. Campuran hasil pemanasan tersebut didinginkan pada suhu ruang selama 24 jam. Hal ini bertujuan agar padatan stabil dan mengendap sempurna. Kemudian, campuran tersebut didekantasi sehingga diperoleh padatan putih dan filtrat tidak berwarna.



Gambar 4. 2 Larutan Hasil Pemanasan selama 24 jam

Padatan putih hasil penyaringan direndam dalam N,N'-dimetilformalmida (DMF) selama 24 jam untuk melarutkan sisa reaktan yang tidak bereaksi. Proses pencucian padatan dilanjutkan dengan perendaman padatan dalam kloroform selama 24 jam, dilanjutkan dengan proses dekantasi hingga didapat filtrat yang jernih. Proses pencucian dengan kloroform diulangi sekali lagi. Pencucian dengan kloroform bertujuan untuk meningkatkan stabilitas termal melalui penukaran pelarut pada pori tanpa mempengaruhi struktur kerangka (Abid dkk., 2012). Selain itu, pencucian dengan kloroform juga bertujuan untuk menghilangkan pengotor DMF. Selanjutnya, padatan dikeringkan dalam oven pada suhu 90 °C selama 2 jam sehingga diperoleh padatan berwarna putih. Padatan yang telah kering selanjutnya diberi notasi UiO-66 yang ditunjukkan pada Gambar 4.3. UiO-66 hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi.



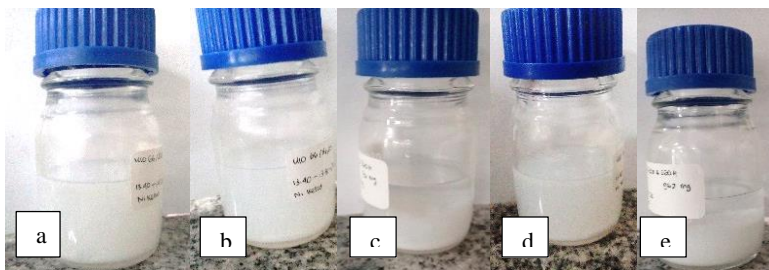
Gambar 4. 3 Padatan UiO-66 Hasil Sintesis

4.2 Sintesis UiO-66/Al₂O₃-SiO₂

Pada perbandingan ZrCl₄ dan H₂BDC yang sama, ditambahkan variasi perbandingan Al₂O₃ dan SiO₂ untuk mengetahui pengaruh penambahan Al₂O₃ dan SiO₂ terhadap

struktur dan morfologi padatan yang dihasilkan dan aktivitasnya terhadap reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol.

Penambahan Al_2O_3 dan SiO_2 dilakukan pada pelarutan H_2BDC dalam pelarut DMF sehingga diperoleh campuran berwarna putih keruh dan terdapat endapan putih. Campuran tersebut kemudian ditambahkan larutan ZrCl_4 dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam. Kemudian campuran tersebut dipanaskan pada suhu $120\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam dan didinginkan hingga mencapai suhu ruang selama 24 jam seperti ditunjukkan Gambar 4.4.



Gambar 4. 4 Campuran Hasil Pendinginan (a) UiO-66/ Al_2O_3 , (b) UiO-66/ Al_2O_3 - $\text{SiO}_2(1)$, (c) UiO-66/ Al_2O_3 - $\text{SiO}_2(2)$, (d) UiO-66/ Al_2O_3 - $\text{SiO}_2(4)$ dan (e) UiO-66/ Al_2O_3 - $\text{SiO}_2(6)$

Hasil sintesis berturut-turut dinotasikan sebagai UiO-66/ Al_2O_3 , UiO-66/ Al_2O_3 - $\text{SiO}_2(1)$, UiO-66/ Al_2O_3 - $\text{SiO}_2(2)$, UiO-66/ Al_2O_3 - $\text{SiO}_2(4)$ dan UiO-66/ Al_2O_3 - $\text{SiO}_2(6)$ seperti ditunjukkan pada Gambar 4.5. Massa padatan yang didapatkan dari hasil sintesis masing-masing menunjukkan perbedaan seperti ditunjukkan pada Tabel 4.1 dan Gambar 4.6.



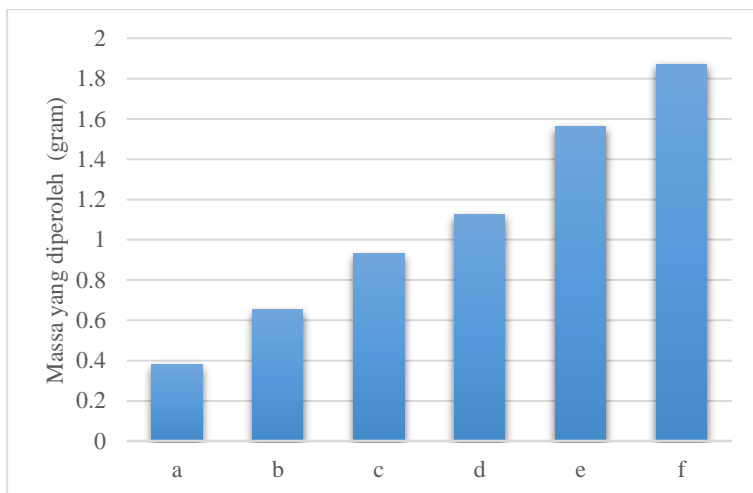
Gambar 4. 5 Hasil Sintesis UiO-66/ Al_2O_3 , UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (1), UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (2), UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (4) dan UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (6)

Tabel 4. 1 Massa Material Hasil Sintesis

Material	Massa Al_2O_3 (gram)	Massa SiO_2 (gram)	Massa hasil sintesis (gram)
UiO-66	0	0	0,3807
UiO-66/ Al_2O_3	0,3	0	0,6548
UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (1)		0,1802	0,9309
UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (2)		0,3605	1,125
UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (4)		0,7210	1,5611
UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (6)		0,9624	1,872

Hasil sintesis dalam penelitian ini berupa padatan berwarna putih. Penambahan Al_2O_3 dan SiO_2 pada UiO-66 tidak menyebabkan perbedaan warna pada padatan hasil sintesis. Penambahan Al_2O_3 pada UiO-66 pernah dilakukan oleh Hapsari, 2015 menghasilkan padatan yang tidak mengalami perubahan warna.

Perubahan massa padatan hasil sintesis secara keseluruhan ditunjukkan pada Gambar 4.6. Terjadi kenaikan massa seiring dengan kenaikan perbandingan Si/Al. Semakin besar perbandingan Si/Al, maka massa hasil sintesis semakin besar.



Gambar 4. 6 Massa Material Hasil Sintesis yang Diperoleh (a) UiO-66, (b) UiO-66/Al₂O₃, (c) UiO-66/Al₂O₃-SiO₂(1), (d) UiO-66/Al₂O₃-SiO₂(2), (e) UiO-66/Al₂O₃-SiO₂(4) dan (f) UiO-66/Al₂O₃-SiO₂(6)

4.3 Karakterisasi UiO-66, UiO-66/Al₂O₃ dan UiO-66/Al₂O₃-SiO₂

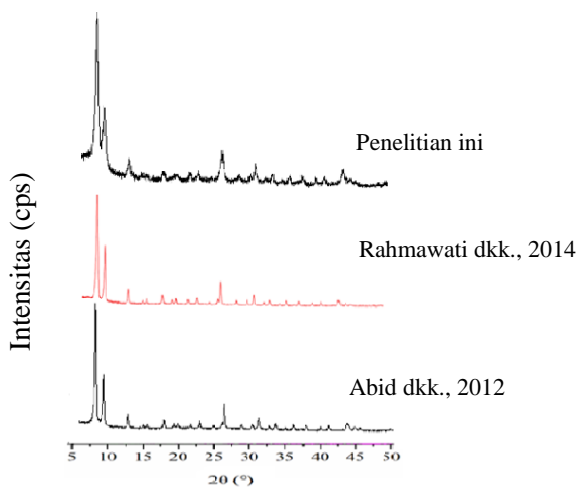
Pada penelitian ini, padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui struktur keteraturan kristal, struktur kristal dan komposisi material hasil sintesis, spektrofotometer *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR) untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada material hasil sintesis dan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX) untuk mengetahui morfologi dan ukuran partikel material hasil sintesis. Padatan yang dikarakterisasi dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4. 2 Data Karakterisasi Hasil Sintesis

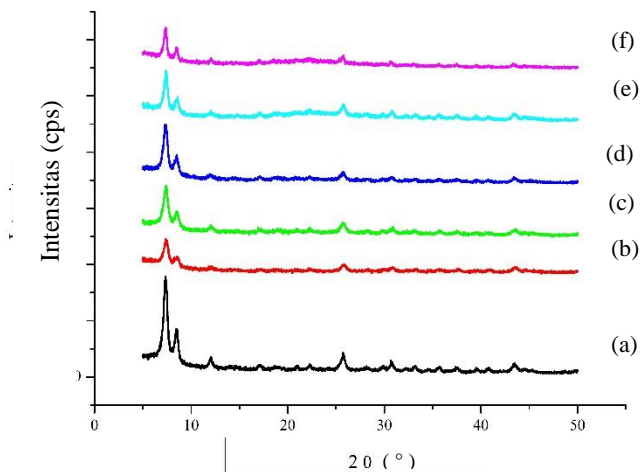
Padatan	XRD	FT-IR	SEM-EDX	Adsorpsi - Desorpsi N₂
UiO-66	√	√	√	√
UiO-66/Al ₂ O ₃	√	√	√	-
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1)	√	√	√	√
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (2)	√	√	-	-
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (4)	√	-	-	-
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (6)	√	-	-	-

4.3.1 Karakterisasi *X-Ray Diffraction* (XRD)

Karakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui struktur keteraturan kristal dan struktur kristal. Data yang diperoleh berupa difraktogram yang ditunjukkan pada Gambar 4.7. Difraktogram UiO-66 menunjukkan puncak khas yaitu pada $2\theta = 7,4$ dan $8,5^\circ$ yang sama dengan puncak karakteristik difraktogram dari material UiO-66 yang telah dilaporkan oleh Cavka dkk., 2008, Abid dkk., 2012 dan Rahmawati dkk., 2014. Hasil tersebut menunjukkan bahwa material UiO-66 telah berhasil disintesis pada penelitian ini.



Gambar 4. 7 Difraktogram UiO-66



Gambar 4. 8 Difraktogram Material Hasil Sintesis (a) UiO-66, (b) UiO-66/ Al_2O_3 , (c) UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (1), (d) UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (2), UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (4), UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (6)

Puncak karakteristik UiO-66, UiO-66/Al₂O₃ dan UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 4.3. Dari tabel tersebut, diketahui bahwa pada setiap penambahan Al₂O₃ dan SiO₂ puncak yang teramati memiliki ciri khas masing-masing dimana terjadi pergeseran letak puncak dan intensitas puncak yang berbeda-beda. Akan tetapi pada difraktogram tidak ditemukan puncak baru. Berdasarkan hasil tersebut, penambahan Al₂O₃ dan SiO₂ tidak menyebabkan struktur baru dari UiO-66. Selain itu juga, terdapat penurunan intensitas dari puncak difraktogram. Difraktogram UiO-66/Al₂O₃ dan UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ memiliki kesamaan pola dengan difraktogram UiO-66 sehingga material UiO-66 berhasil disintesis pada Al₂O₃ dan SiO₂ seperti yang ditunjukkan Gambar 4.8.

Tabel 4. 3 Intensitas, Pergeseran Puncak dan % Kristalinitas UiO-66, UiO-66/Al dan UiO-66/Al-Si pada Analisis XRD

Material	2θ		% Kristalinitas
	Puncak 1	Puncak 2	
UiO-66	7,364 (1780)	8,484 (857)	100 %
UiO-66/Al ₂ O ₃	7,381 (671)	8,551 (361)	36,17 %
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1)	7,431 (947)	8,501 (493)	51,45 %
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (2)	7,314 (1096)	8,501 (549)	59,04 %
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (4)	7,381 (953)	8,534 (454)	49,03 %
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (6)	7,398 (755)	8,501 (405)	40,61 %

Tabel 4.3 menunjukkan material UiO-66 memiliki %kristalinitas paling tinggi dibandingkan material hasil sintesis yang lainnya. Lebar puncak difraksi menunjukkan ukuran kristal dan kristalinitas dari suatu material. Semakin lebar puncak difraksi maka ukuran partikel semakin kecil (Prasetyoko dkk., 2014).

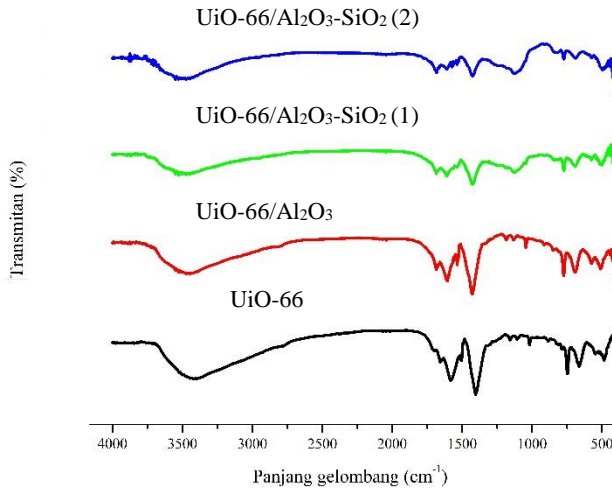
4.3.2 Karakterisasi Fourier Transform-Infra Red (FT-IR)

Karakterisasi FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada material hasil sintesis. Data yang diperoleh berupa spektra yang ditunjukkan pada Gambar 4.9.

Spektra FT-IR hasil sintesis menunjukkan bahwa semua material memiliki pita serapan pada sekitar bilangan gelombang 1400 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan C-O *stretching* dari gugus karboksilat C-OOH. Pada bilangan gelombang $1656\text{--}1697\text{ cm}^{-1}$ muncul pita serapan yang menandakan gugus karboksilat C=O. Puncak dari C=O mengalami pergeseran dari pita serapan standarnya yaitu 1700 cm^{-1} . Hal ini disebabkan oleh adanya proses deprotonasi dimana ikatan C=O membentuk ikatan koordinasi dengan logam pusat pada O^- (Abid dkk., 2012). Pada bilangan gelombang $3421\text{--}3446\text{ cm}^{-1}$ terdapat pita serapan yang menandakan adanya ikatan -OH. Pada bilangan gelombang $1508\text{--}1581\text{ cm}^{-1}$ terdapat pita serapan yang menandakan ikatan C=C aromatik. Pada daerah *fingerprint*, pada bilangan gelombang $663\text{--}671\text{ cm}^{-1}$ terdapat pita serapan yang menandakan ikatan Zr-O.

Berdasarkan karakterisasi FTIR, spektra UiO-66, UiO-66/ Al_2O_3 dan UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 hasil sintesis memiliki pita serapan pada bilangan gelombang yang sama. Akan tetapi, penambahan Al_2O_3 dan SiO_2 menyebabkan adanya pergeseran puncak dan perbedaan prosentase transmitan. Pergeseran bilangan gelombang karena adanya pengaruh penambahan Al_2O_3 dan SiO_2 , dimana material UiO-66 akan menempel pada permukaan Al_2O_3 dan SiO_2 secara fisik. Gambar 4.9 menunjukkan penambahan Al_2O_3 dan SiO_2 tidak menimbulkan adanya pita serapan baru pada

bilangan gelombang tertentu. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan Al_2O_3 dan SiO_2 tidak mengubah struktur kristal dari material UiO-66. Hasil karakterisasi FTIR ini sesuai dengan hasil karakterisasi XRD sebelumnya.



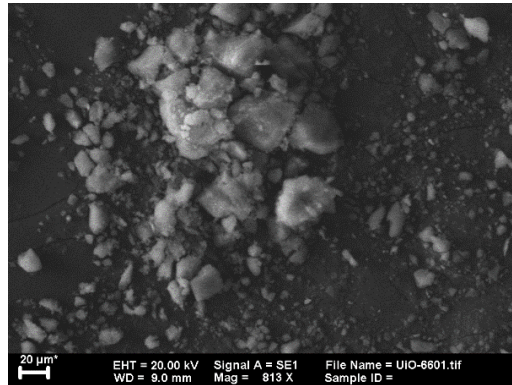
Gambar 4. 9 Spektra Material Hasil Sintesis

4.3.3 Karakterisasi *Scanning Electron Microscope– Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX)

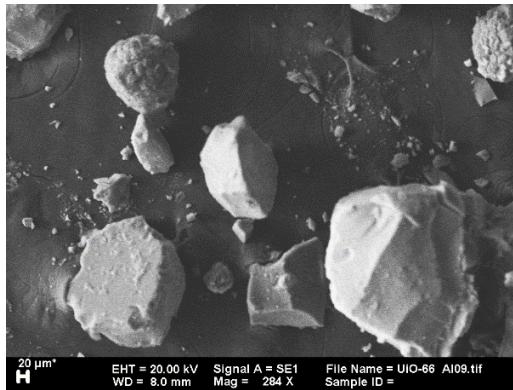
Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope– Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX) digunakan untuk mengetahui morfologi dan ukuran partikel material hasil sintesis. Morfologi dari material UiO-66 hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4.10.

Kristal yang terbentuk pada material UiO-66 hasil sintesis pada penelitian ini memiliki morfologi berbentuk kristal bergerombol tidak beraturan. Sedangkan material UiO-66/Al₂O₃ memiliki morfologi berbentuk kotak dengan ujung lancip seperti ditunjukkan pada Gambar 4.11. Material UiO-66/Al₂O₃-SiO₂

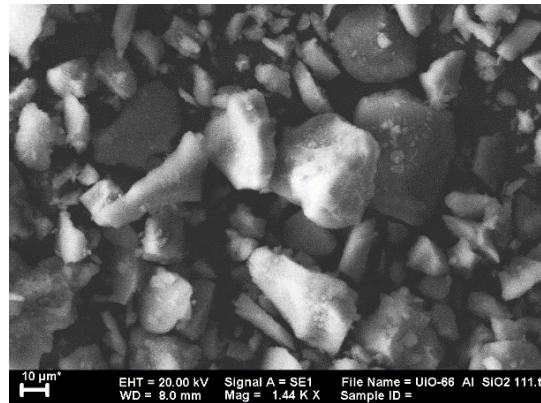
memiliki morfologi berbentuk kristal bergerombol tidak beraturan dengan ujung lancip seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.12.



Gambar 4. 10 Foto SEM UiO-66



Gambar 4. 11 Foto SEM dari UiO-66/ Al_2O_3



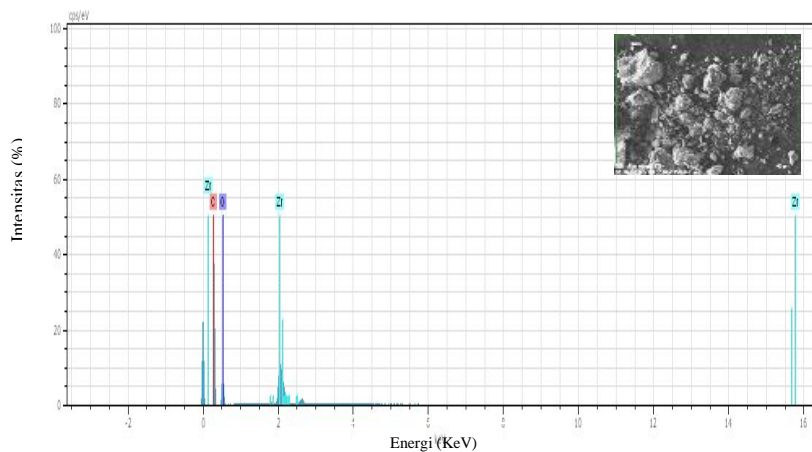
Gambar 4. 12 Foto SEM dari UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2

Sedangkan untuk mengetahui adanya Al_2O_3 dan SiO_2 dalam material tersebut dilakukan karakterisasi dengan EDX. Hasil dari analisis EDX tersebut dapat dilihat pada Tabel 4.4.

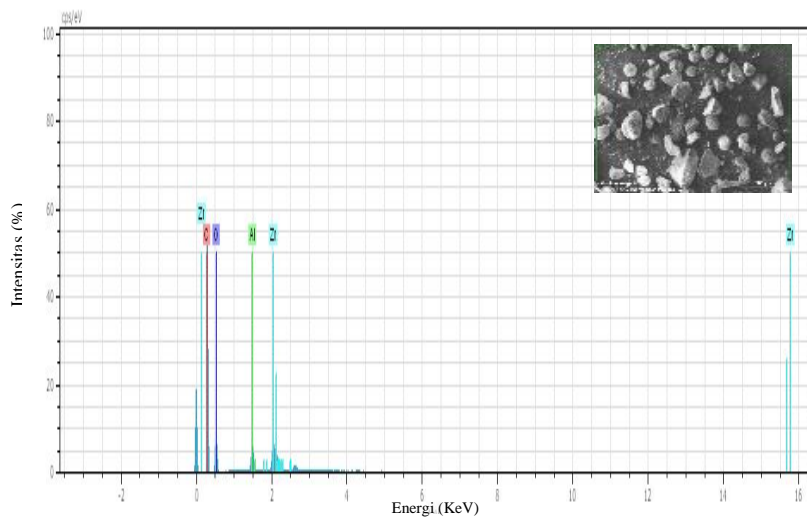
Tabel 4. 4 Hasil Analisis EDX UiO-66, UiO-66/ Al_2O_3 dan UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2

Material	Unsur Zr (%berat)	Unsur C (%berat)	Unsur O (%berat)	Unsur Al (%berat)	Unsur Si (%berat)
UiO-66	3,20	55,80	40,99	-	-
UiO-66/ Al_2O_3	2,01	59,4	36,76	1,03	-
UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (1)	1,67	46,83	46,60	0,68	4,23

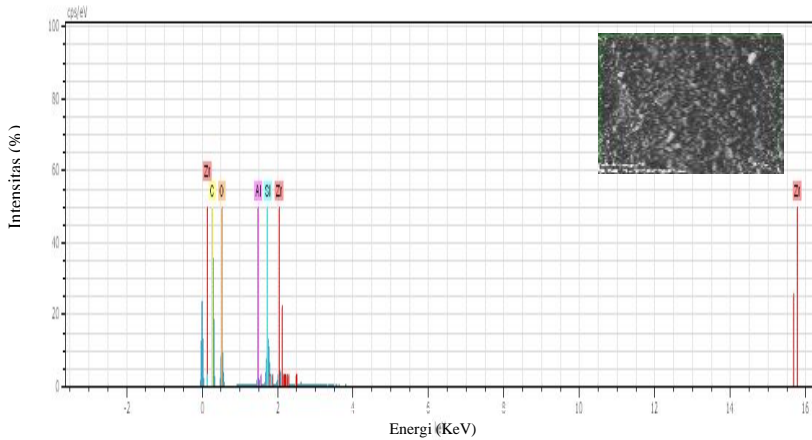
Dari spektra EDX dari material UiO-66, UiO-66/ Al_2O_3 dan UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 dapat dilihat pada Gambar 4.13, 4.14 dan 4.15. Hasil EDX tersebut menunjukkan prosentase berat atau keberadaan unsur Zr, Si, C, O, Al dan Si dalam sampel. Adanya penambahan Al_2O_3 dan SiO_2 menyebabkan prosentase Zr menurun. Pada hasil analisis dengan SEM-EDX diketahui bahwa dalam material tersebut terdapat unsur Al pada UiO-66/Al dan terdapat unsur Al dan Si pada UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 .



Gambar 4. 13 Spektra EDX UiO-66



Gambar 4. 14 Spektra EDX UiO-66/Al₂O₃



Gambar 4. 15 Spektra EDX UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2

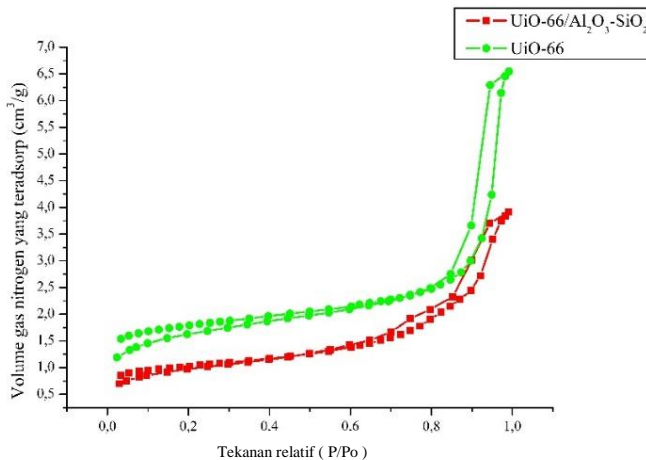
4.3.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Karakterisasi dengan adsorpsi-desorpsi nitrogen bertujuan untuk menentukan luas permukaan, volume pori dan ukuran pori. Luas permukaan dan volume pori dari padatan ditentukan melalui adsorpsi-desorpsi nitrogen metode BET (*Brunauer, Emmet, and Teller*). Sedangkan distribusi ukuran pori ditentukan dengan adsorpsi-desorpsi nitrogen metode BJH (*Barret, Joiner, and Halemnda*). Metode BJH digunakan untuk analisis material mesopori yang mempunyai diameter pori 2–50 nm.

UiO-66 dan UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (1) dikarakterisasi dengan adsorpsi-desorpsi nitrogen bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan Al_2O_3 dan SiO_2 terhadap luas permukaan UiO-66. Berdasarkan klasifikasi IUPAC, tipe isoterm pada UiO-66 dan UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (1) adalah tipe IV yang menunjukkan adanya pori meso seperti yang ditunjukkan Gambar 4.16. Hal ini ditandai dengan adanya adsorpsi nitrogen ke pori-pori berukuran mikro pada lapisan monolayer saat tekanan relatif P/P_0 rendah (kurang dari 0,3). Pada UiO-66, ketika tekanan relatif (P/P_0)

dinaikkan sebesar 0,4-0,8, jumlah gas nitrogen yang teradsorp tidak mengalami kenaikan yang tajam. Akan tetapi, ketika tekanan relatif P/P_o mencapai 0,8 terjadi kenaikan tajam dari gas yang teradsorp. Sedangkan pada $UiO-66/Al_2O_3-SiO_2$ (1), ketika tekanan relatif P/P_o dinaikkan sebesar 0,4-0,6, jumlah gas yang teradsorp tidak mengalami kenaikan yang tajam. Kemudian, ketika tekanan relatif P/P_o mencapai 0,6 terjadi kenaikan tajam dari jumlah gas nitrogen yang teradsorp. Hal ini menunjukkan adanya aktivitas penyerapan sejumlah nitrogen pada dinding pori.

Gambar 4.16 menunjukkan adanya *loop histerisis* pada $UiO-66$ dan $UiO-66/Al_2O_3-SiO_2$ (1). Hal ini menandakan bahwa kedua padatan memiliki pori meso dan mikro. Pada $UiO-66$, terdapat *loop histerisis* pada tekanan relatif 0,8-0,99. Sedangkan pada $UiO-66/Al_2O_3-SiO_2$ (1), terdapat *loop histerisis* pada tekanan relatif 0,6-0,99 sehingga mengindikasikan adanya pori mikro dan meso.



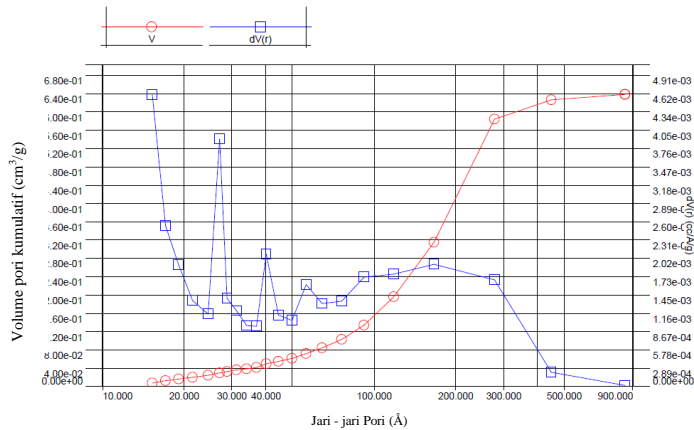
Gambar 4. 16 Isoterm Adsorpsi – Desorpsi $UiO-66$ dan $UiO-66/ Al_2O_3-SiO_2$ (1)

Luas permukaan dan volume pori dari UiO-66 secara berurutan adalah 466,997 m²/g dan 0,8232 cm³/g. Sedangkan luas permukaan dan volume pori dari UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ (1) secara berurutan adalah 268,955 m²/g dan 0,484 cm³/g. Perbandingan luas permukaan dan volume pori UiO-66 hasil sintesis dengan UiO-66 penelitian sebelumnya dapat dilihat pada Tabel 4.5. Penambahan Al₂O₃ dan SiO₂ menyebabkan luas permukaan UiO-66 turun.

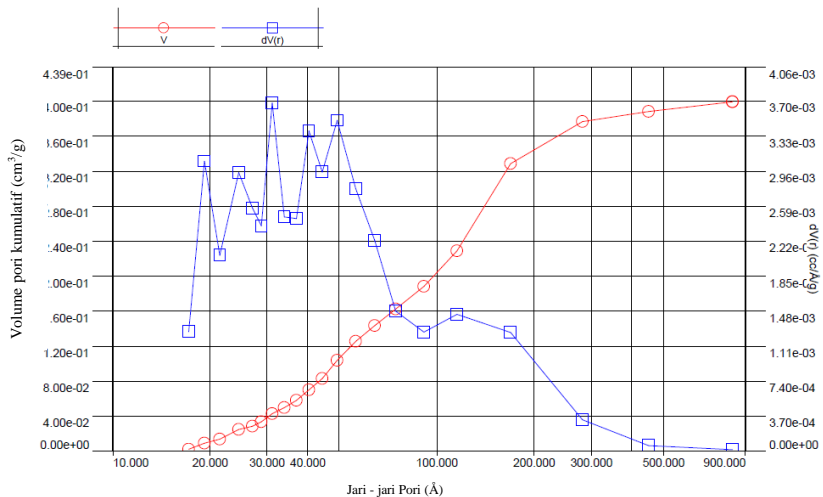
Tabel 4. 5 Perbandingan Luas Permukaan dan Volume Pori

Padatan	Luas Permukaan (m ² /g)	Volume pori (cm ³ /g)	Referensi
UiO-66	1080	0,52	Cavka dkk., 2008
UiO-66	1433	0,63	Abid dkk., 2012
UiO-66	841,299	-	Rahmawati dkk., 2014
UiO-66	951,45	0,84	Hapsari, 2015
UiO-66	497	-	Fajrin, 2016
UiO-66	466,997	0,8232	Diteliti
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1)	268,955	0,484	Diteliti

Distribusi ukuran pori dari suatu material dapat ditentukan dengan menggunakan metode BJH yang dapat dilihat pada lampiran (C.3.2 dan C.3.4). Gambar 4.17 menunjukkan bahwa UiO-66 dan UiO-66/ Al₂O₃-SiO₂ (1) memiliki jari – jari pori yaitu 35,2568 dan 36,0607 Å.



Gambar 4. 17 Distribusi Ukuran Pori dengan Metode BJH dari UiO-66



Gambar 4. 18 Distribusi Ukuran Pori dengan Metode BJH dari UiO-66/
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (1)

4.4 Uji Katalisis

Uji katalisis terdiri dari reaksi esterifikasi dan hasil uji GC (*Gas Chromatography*). Reaksi esterifikasi asam oleat dilakukan dengan variasi katalis yang digunakan yang dapat dilihat pada Tabel 4.6. Prekursor alkohol yang digunakan pada reaksi ini adalah

metanol. Metil ester yang dihasilkan diuji GC untuk mengetahui *yield* yang didapatkan.

Tabel 4. 6 Uji Katalisis Material

Material	Reaksi Esterifikasi	Uji GC
Tanpa katalis	√	-
UiO-66	√	√
UiO-66/Al ₂ O ₃	√	√
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1)	√	√
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (2)	√	-
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (4)	√	-
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (6)	√	√

4.4.1 Reaksi Esterifikasi Asam Oleat

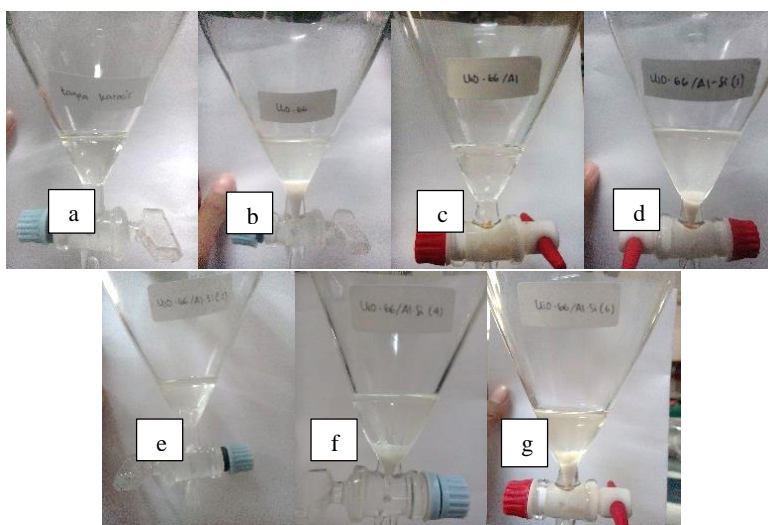
Reaksi esterifikasi asam oleat dilakukan dengan perbandingan rasio mol asam oleat : metanol = 1 : 30. Reaksi dilakukan pada suhu 65 °C selama 2 jam dengan menggunakan metode refluks. Katalis yang digunakan sebesar 5 % massa asam oleat. Massa asam oleat yang digunakan yaitu 2 gram.

Katalis diaktivasi terlebih dahulu dengan dipanaskan di dalam oven pada suhu 100 °C selama 15 menit. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan uap air yang terdapat pada katalis sehingga kinerja katalis dapat lebih optimal. Setelah itu, katalis dan metanol dimasukkan ke dalam labu leher dua. Katalis dan metanol dipanaskan dan diaduk dengan *magnetic stirrer*. Hal ini bertujuan untuk mengaktivasi metanol. Setelah suhu reaksi mencapai 60 °C, asam oleat dimasukkan ke dalam labu leher dua. Setelah itu, suhu reaksi dipanaskan hingga mencapai 65 °C dan waktu reaksi dihitung hingga 2 jam.

Setelah itu, hasil reaksi dimasukkan ke dalam corong pisah hingga terbentuk 3 fasa yaitu fasa katalis, fasa bawah berupa hasil sampling reaksi esterifikasi yaitu air dan metanol yang tidak ikut

bereaksi dan fasa atas berupa metil ester seperti yang ditunjukkan Gambar 4.19.

Katalis yang digunakan merupakan katalis heterogen sehingga dapat diperoleh kembali. Terbentuknya 3 fasa disebabkan karena perbedaan massa jenis dimana massa jenis metil ester ($0,870 \text{ g/cm}^3$) lebih rendah dibandingkan air (1 g/cm^3). Setelah katalis dipisahkan, ditambahkan n-heksana ke dalam corong pisah. Hal ini bertujuan untuk mengekstraksi metil ester yang didapatkan karena n-heksana dan metil ester bersifat non polar. Kemudian fasa atas diuapkan di lemari asam. Fasa atas berwarna jernih kekuningan sedangkan fasa bawah berwarna jernih seperti ditunjukkan Gambar 4.20 dan 4.21.



Gambar 4. 19 Hasil Esterifikasi Asam Oleat (a) Tanpa katalis dan dengan Katalis (b) UiO-66,(c) UiO-66/ Al_2O_3 , (d) UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (1), (e) UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (2), (f) UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (4), (g) UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 (6)



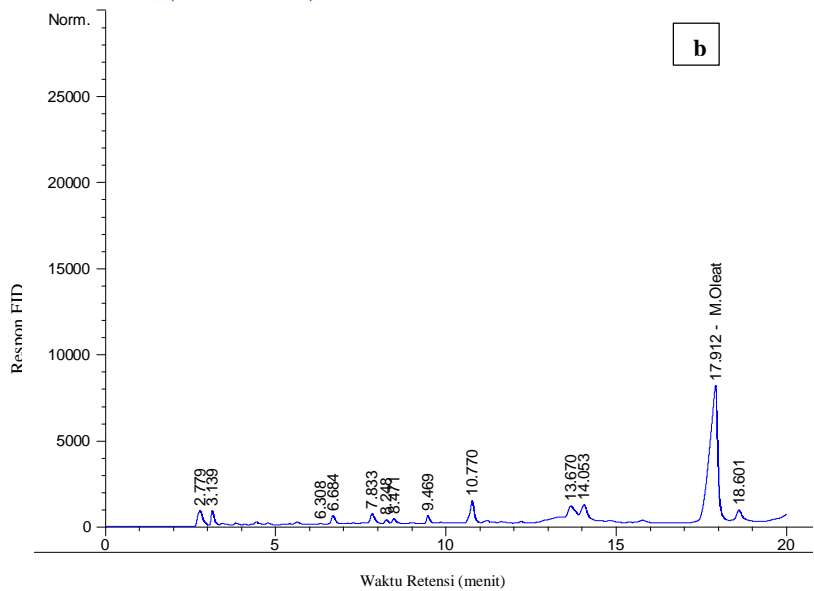
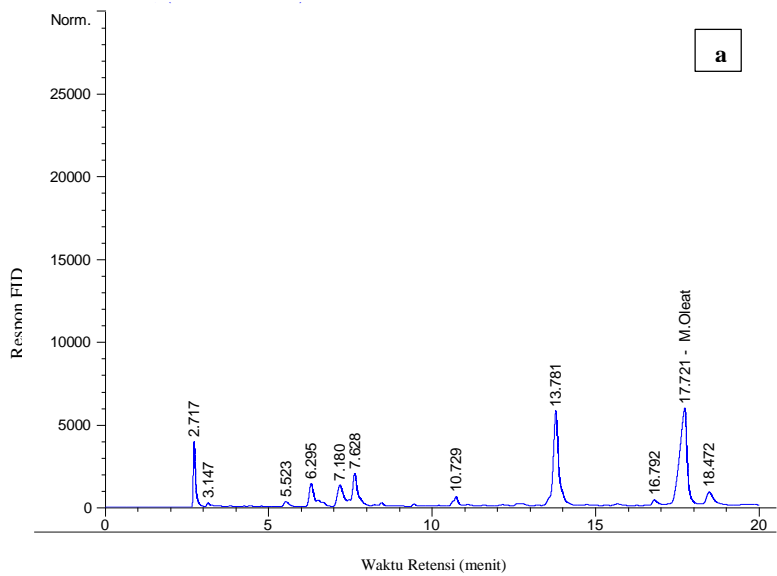
Gambar 4. 20 Fasa Atas Hasil Reaksi Setelah Diuapkan

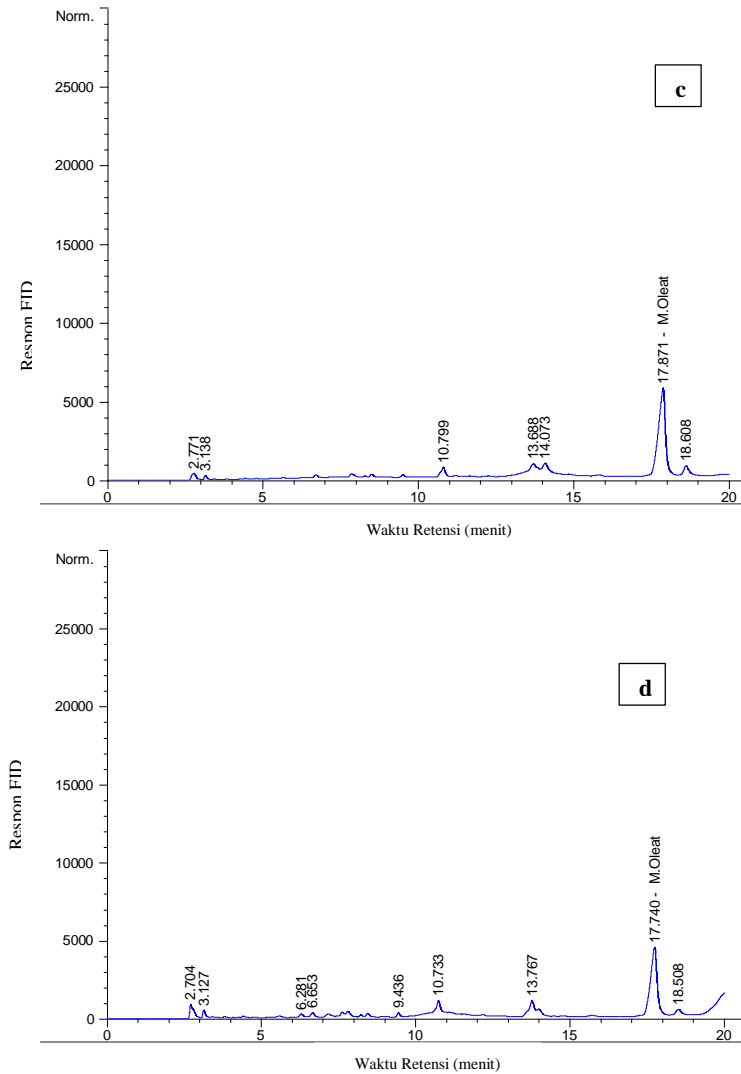


Gambar 4. 21 Fasa Bawah Hasil Reaksi

4.4.2 Hasil Uji GC (*Gas Chromatography*)

Produk reaksi esterifikasi diuji dengan GC (*Gas Chromatography*) untuk mengetahui %yield metil ester yang didapatkan. Pada kromatogram dapat diamati bahwa terdapat puncak pada waktu retensi (t_R) 17 menit yang merupakan puncak metil oleat seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.22.





Gambar 4. 22 Kromatogram GC pada hasil esterifikasi asam oleat
a)UiO-66, b)UiO-66/Al₂O₃, c) UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ (1),
c) UiO-66/Al₂O₃-SiO₂(6)

Tabel 4. 7 Konsentrasi Metil Oleat

Katalis yang Digunakan	Waktu Retensi (t_R)	Konsentrasi Metil Oleat (ppm)	% yield
UiO-66	17,721	$1,34364 \times 10^5$	7,61
UiO-66/Al ₂ O ₃	17,912	$2,01097 \times 10^5$	4,31
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1)	17,871	$1,18726 \times 10^5$	4,94
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (6)	17,740	$1,02630 \times 10^5$	5,21

Hasil uji metil ester dengan GC (*Gas Chromatography*) menunjukkan bahwa reaksi esterifikasi asam oleat menggunakan katalis UiO-66/Al₂O₃ ($2,01097 \times 10^5$ ppm) memiliki konsentrasi metil oleat yang lebih besar dibandingkan dengan menggunakan katalis UiO-66 ($1,34364 \times 10^5$ ppm) UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ rasio Si/Al = 1 ($1,18726 \times 10^5$ ppm) dan UiO-66/Al₂O₃ ($1,02630 \times 10^5$ ppm). Hal ini disebabkan karena penambahan Al₂O₃ menyebabkan sisi asam dari UiO-66 meningkat sehingga aktivitas katalis semakin meningkat (Wibowo dkk., 2008). Selain itu, penambahan SiO₂ juga meningkatkan keasaman katalis sehingga aktivitas katalis UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ lebih besar dibandingkan dengan aktivitas katalis UiO-66 (Vaschetto dkk., 2013). Berdasarkan konsentrasi metil ester yang didapatkan maka dilakukan perhitungan %yield metil ester (Lampiran B.3). Hasil esterifikasi asam oleat dengan katalis UiO-66, UiO-66/Al₂O₃, UiO-66/Al₂O₃-SiO₂(1) dan UiO-66/Al₂O₃-SiO₂(6) memiliki *yield* secara berturut-turut sebesar 7,61, 4,31, 4,94, 5,21%.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa padatan UiO-66, UiO-66/Al₂O₃ dan UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ telah berhasil disintesis dengan metode solvotermal pada suhu 120 °C selama 24 jam. Hal ini ditunjukkan dengan data karakterisasi XRD, FT-IR dan SEM-EDX. Difraktogram menunjukkan bahwa padatan hasil sintesis menunjukkan puncak karakteristik pada $2\theta=7,4$ dan $8,5^\circ$. Penambahan Al₂O₃ dan SiO₂ menyebabkan adanya pergeseran puncak 2θ dan perbedaan intensitas pada hasil XRD. Spektra FT-IR dari padatan hasil sintesis menunjukkan bahwa terdapat pita serapan pada bilangan gelombang yang sama secara berturut-turut yaitu 1400, 663-671, 1508-1581, 1656-1697 dan 3421-3446 cm⁻¹ yang merupakan serapan dari gugus C-O *stretching* , gugus Zr-O, gugus C=C aromatik, gugus C=O dan gugus -OH. Penambahan Al₂O₃ dan SiO₂ menyebabkan adanya pergeseran puncak pita serapan dan penurunan prosentase transmitan. Akan tetapi tidak mengubah struktur dari UiO-66. Luas permukaan dan volume pori dari UiO-66 secara berurutan adalah 466,997 m²/g dan 0,8232 cm³/g. Sedangkan luas permukaan dan volume pori dari UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ (1) secara berurutan adalah 268,955 m²/g dan 0,484 cm³/g. Hasil esterifikasi asam oleat dengan katalis UiO-66/Al₂O₃, UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ rasio Si/Al = 1 dan UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ rasio Si/Al = 6 memiliki *yield* secara berturut-turut sebesar 7,61, 4,31, 4,94, 5,21 %.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai suhu optimum sintesis, variasi pelarut dan tingkat keasaman dari material UiO-66/Al₂O₃-SiO₂.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah., Isakndar. T., Shibamoto. S., Ogi. T., Okuyama. (2004). *Acta Materialia*, 52, 5151.
- Abid, H. R., Tian, H., Ang, H., Tade, M. O., Buckley, C., Wang, S. (2012). Nanosize Zr-Metal Organic Framework (UiO-66) for Hydrogen and Carbon Dioxide Storage. *Chemical Engineering Journal*. 187, 415-420.
- Alvarez, M., Ortiz, M.J., Ropero, J.L., Nino, M.E., Rayon, R., Tzompantzi, F. (2009). Evaluation of sulfated aluminas synthesis via the sol-gel method in the esterification of oleic acid with methanol. *Chemical Engineering Journal*. 196, 1152-1162.
- Andreas, A., Putranto, A., & Sabatabi, C. (2015). Sintesis Karbon Aktif dari Kulit Salak dengan Aktivasi K_2CO_3 sebagai Adsorben Larutan Zat Warna Metilen Biru. *Pengembangan Teknologi Kimia untuk Pengolahan Sumber Daya Alam Indonesia*, 1-7.
- Arrozi, U.S.F., Wijaya, H.W., Patah, A., Permana, Y. (2015). Efficient acetylation of benzaldehydes using UiO-66 and UiO-67 : Substrates accessibility or Lewis acidity of zirconium. *Applied Catalysis A : General*. 506. 77-84
- Bhattacharyya, K.G., Talubdar, A.K., Das, P. dan Sivasanker, S., (2001). Acetylation of Phenol with Al-MCM-41. *Catalysis Communication*. 2, 105-111.
- Bux, H., Liang, F., Li, Y., Cravillon, J., Wiebcke, M. dan Caro, J. (2009). Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. *Journal of American Chemical Society*. 131, 16000–16001

- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K.P. (2008). A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic 66 Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society* . 130, 13850-13851.
- Cho H., Kim Y., Kim J., Ahn A.S.W. (2013). High yield 1-L scale synthesis of ZIF-8 via sonochemical route. *Microporous and Mesoporous Materials*. 169, 180-184.
- Chung, K.H., Chang, D.R., Park, B.G. (2011). Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification of oleic acid. *Catal. Commun.* 117, 153-158.
- Cirujano, F.G., Corma, A., Xamena, F.X.L. (2015). Zirconium – containing metal organic frameworks as solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids : Synthesis of biodiesel and other compounds of interest. *Catalysis Today*. 257, 213-220.
- Corma A., Garcia H., Llabres F.X., Xamena. (2010). Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* 110, 4606–4655.
- Costa, A.A., Braga, P.R.S., de Macedo, J.L., Dias, S.C.L. (2011). Structural effects of WO₃ incorporation on USY zeolite and application to free fatty acid esterification. *Microporous Mesoporous Materials*. 147, 142-148.
- Daniell, W., Schubert, U., Glokcker, R., Meyer, A., Noweck, K., Knozinger, H. (2000). Enhanced Surface Acidity in Mixed Alumina-Silicas : A Low-Temperature FTIR Study. *Application Catalyst : A General*. 196, 247-260.
- Doyle, A.M., Albayati, T. M., Abbas, A.M., Alismaeel, Z.T. (2016). Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin. *Renewable Energy*. 97, 19-23.

- Eddaoudi., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O’Keeffe M., Yaghi O.M. (2002). Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. *Science*. 295, 469–472.
- Fajrin, Arfyanti., Ediati, Ratna. (2016). Sintesis UiO-66 pada Pendukung Silika Mesopori. *Skripsi*. Kimia ITS
- Férey. (2008). Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.* 37, 191–214.
- Gascon J., Corma A., Kapteijn F., Llabrés F.X., Xamena. (2014). Metal organic framework catalysis : Review. *ACS Catal.* 4, 361–378.
- Gliemman, H., Wöll, C. (2012). Epitaxially Grown Metalorganic Framework. *Materials Today*. 15, 110-116.
- Handayana S. (2006). *Kimia Pemisahan*. Bandung : PT Remaja Rosdakarya.
- Hapsari, Tia D. (2015). Sintesis UIO-66 dengan penambahan Al_2O_3 . *Skripsi*. Kimia ITS
- Hasan, Z., Jun, J.W., Jhung, S.H. (2015). Sulfonic acid-functionalized MIL-101 (Cr) : An efficient catalyst for esterification of oleic acid and vapor – phase dehydration of butanol. *Chemical Engineering Journal*. 278, 265-271.
- Hermes, S., Zacher, D., Baunemann, A., Woll, C., Fischer, R.A. (2007). Selective growth and MOVCD loading of small single crystals of MOF-5 at alumina and silica surfaces modified with organic self-assembled monolayers. *Chemistry of Materials*. 19, 2168-2173.
- Huheey J. E., Keither R.L. (1993). *Inorganic Chemistry Fourth Edition*. New York : Hamper Collins College Publisher.

- Imanisa, Novicha., Ratna Ediaty. (2016). Sintesis ZIF-8 dengan Penambahan Al_2O_3 serta aktivitasnya sebagai katalis pada reaksi Esterifikasi PFAD. *Skripsi*. Kimia ITS
- James, M.J., Gomez, R., Nino-Gomez, M. (2011). Evaluation of sulfated tin oxides in the esterification reaction of free fatty acid. *Catalyst Today*. 172, 34 - 40.
- Junior, M., Albuquerque., Carneiro., Dariva, C., Fortuny, M., Santos, A.F. (2010). Solid acid catalyzed esterification of oleic acid assisted by microwave heating. *Ind Eng Chem Res*. 49, 12135-12139.
- Khairurrijal. (2009). Karakterisasi Nanomaterial : Review. *Jurnal Nanosains dan Nanoteknologi.*, 2, 1-9.
- Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q.R., Li, J.R., Makal, T.A., Young, M.D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H.C. (2009). Review: Potential Application of Metal Organic Framework. *Coordination Chemistry Reviews* 253, 3042-3066.
- Kosuge, K dan Ogata, A. (2010). Effect of SiO_2 Addition on Thermal Stability of Mesoporous γ -Alumina Composed of Nanocrystallites. *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*. 135, 60-66.
- Lee, Y.-R., Kim, J., Ahn, W.-S. (2013). Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean J. Chem. En.* 30 , 1667-1680.
- Leofanti G., Tozzola G., Padovan M., Petrini G., Bordiga S., Zecchina A. (1997). *Catal. Today*. 34, 329-352.
- Li J.R., Kuppler R.J., Zhou H.C. (2009). Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 38, 1477-1504.
- Ma, Mingyan. (2011). Preparation and Characterization of Metal Organic Framework for Biological

- Application. *Dissertation*. China : Fakultat Fur Chemie and Biochemie, Ruhr Universitat Bochum.
- Mahmoudi, J., Lotfollahi, M.N., Asl, A.H. (2015). Comparasion od synthesized H-Al-MCM-41 with different Si/Al ratios for benzene reduction in gasoline with propylene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 24, 113-120.
- Martin, A., Morales, G., Martinez, F., Van Grieken, R., Cao, L., Kruk, M. (2010). Acid hybrid catalyst from poly(styrenesulfonnic acid) grafted onto ultra-large-pore SBA-15 silica using atom transfer radical polymerization. *Mater. Chem. J.* 20, 8026 – 8035.
- Masduki, Sutijan, Arief Budiman. (2013). Kinetika Reaksi Esterifikasi *Palm Fatty Acid Distilate* (PFAD) menjadi Biodiesel dengan Katalis Zeolit-Zirkonia Tersulfatasi *Jurnal Rekayasa Proses* 7, 2.
- McNair., Bonelli E.J. (1988). *Dasar kromatografi Gas*. Bandung : ITB press.
- Morales, G., Van Grieken, R., Martin, A., Martinez, F. (2010) Sulfonated polystyrene-modified mesoporous organosilicas for acid-catalyzed processes. *Chem. Eng. J.* 161, 388-389.
- Nguyen L.T.L., Le K.K.A., Phan N.T.S. (2012). A Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 Catalyst for Friedel-Craft Acylation. *Chinese J. Catal.* 33, 688–696.
- Ong, H.C., Silitonga, A.s., Masjuki, H.H., Mahlia, T.M.I., Chong, W.T., Boosroh, M.H. (2013). Production and comparative fuel properties of biodiesel from non-edible oils: *Jatropha curcas*, *Strerculia foetida* and *Ceiba pentanandra*. *Energy Conver. Manage.* 73, 245-255.

- Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G., Vyvyan, J. (2009). *Introduction to Spectroscopy third edition*. USA: Brooks/Cole Cengage Learning.
- Prasetyoko, D. (2014). *Pentingnya Mengetahui Struktur dan Sifat Bahan*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Perego, C., Villa, P. (1997). Catalyst Preparation Methods. *Catalysis Today*. 34, 281-305.
- Rahmawati, I., Ediati, R., Prasetyoko, D. (2014). Synthesis of UiO-66 Using Solvothermal Method. *IPTEK, Journal of Proceeding Series*. 1, 2354-6026.
- Richardson J.T. (1989). *Principles of Catalyst Development*. New York: Plenum Press.
- Rowsell O.M., Yaghi. (2004). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, 73, 3–14.
- Settle, F. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. New Jersey: Prentice-Hall, Inc.
- Sing, K. (2001). The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187–188, 3–9.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis*. Kanada : Thompson Brooks Cole.
- Soltani S., Rashid U., Al-Resayes S I., Nehdi I A. (2016). *Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogeneous catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review. Energy Conversion and Management*
- Somiya, S. dan Roy, R. (2000). Hydrothermal Synthesis of Fine Oxide Powders. *Bull Material Science*. 23, 453-460.

- Somnu, K., Smithmaitrie, p., Prateepchaikul, G. (2013). Optimization of continous acid-catalyzed esterification for free fatty acids reduction in mixed crude palm oil using static mixer coupled with high-intensity ultrasonic irradiation. *Energy Convers. Manage.* 68 , 193-199.
- Stock S., Biswas. (2012). Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* 112, 933–969.
- Tran U.P.N., Le K.K.A., Phan N.T.S. (2011). Expanding Applications of Metal–Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction. *ACS Catal.* 1,120–127.
- Udayakumar S., Ajaikumar S., Pandurangan A. (2006). Effect of Inorganic Salt Addition during Synthesis on Pure Structure and Hydrothermal Stability of Mesoporous Silica. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2, 1-6
- Vaschetto, E.G., Monti, G.A., Herrero, E.R., Casuscelli, S.G., Eimer, G.A. (2013). Influence of the synthesis conditions on the physicochemical properties and acidity of Al-MCM-41 as catalyst for the cyclohexanone oxime rearrangement. *Applied Catalysis A : General.* 453, 391-402.
- Vasudevan, P., Fu, B. (2010). Enviromentally sustainable biofuels : advances in biodiesel research. *Waste Biomass Valorizat.* 1, 47-63.
- Whyman R. (1994). *Applied Organometallic Chemistry and Catalysis.* New York : Oxford Universitas Press.
- Wibowo, W., Sunardi, Yulia I., (2007). Studi Reaksi Konversi Katalisis 2-Propanol Menggunakan Katalis dan

- Pendukung Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*. 2, 57.
- Xiang, Z., Cao, D., Lan, J., Wang, W., Broom, D. P. (2010). Multiscale simulation and modelling of adsorptive processes for energy gas storage and carbon dioxide capture in porous coordination frameworks. *Energy and Environmental Science*. 3, 1469-1487.
- Xiao, B., Yuan, Q., (2009), Nanoporous Metal Organic Framework Materials for Hydrogen Storage. *Particuology*. 7, 129–140
- Xie, Z., Yang, J., Wang, J., Bai, J., Yin, H., Yuan, B., Duan, C. (2012). Deposition of chemically modified $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles for high performance ZIF-8 membrane on a macroporous tube. *Chemical Communications*. 48, 5977-5979.
- Yan, X., Komarneni, S., Zhang, Z., Yan, Z. (2014). Extremely enhanced CO_2 uptake by HKUST-1 metal–organic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*. 69-73.
- Yiamsawas, D., Boonpavanitchakul, K., Kangwansupamonkon, W. (2009). Preparation of ZnO Nanostructures by Solvothermal Method. *Journal of Microscopy Society of Thailand*, 75-78.
- Zhang B., Li X., Zhang J., Qiu W., Han K.L., Yeung. (2014). Pd nanoparticles immobilized in a microporous/mesoporous composite ZIF-8/MSS: A multifunctional catalyst for the hydrogenation of alkenes. *Microporous Mesoporous Mater*. 197, 324–330.
- Zhang, Y., Wong, W., Yung, K. (2014). Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia. *Applied Energy*. 116, 191 – 198.

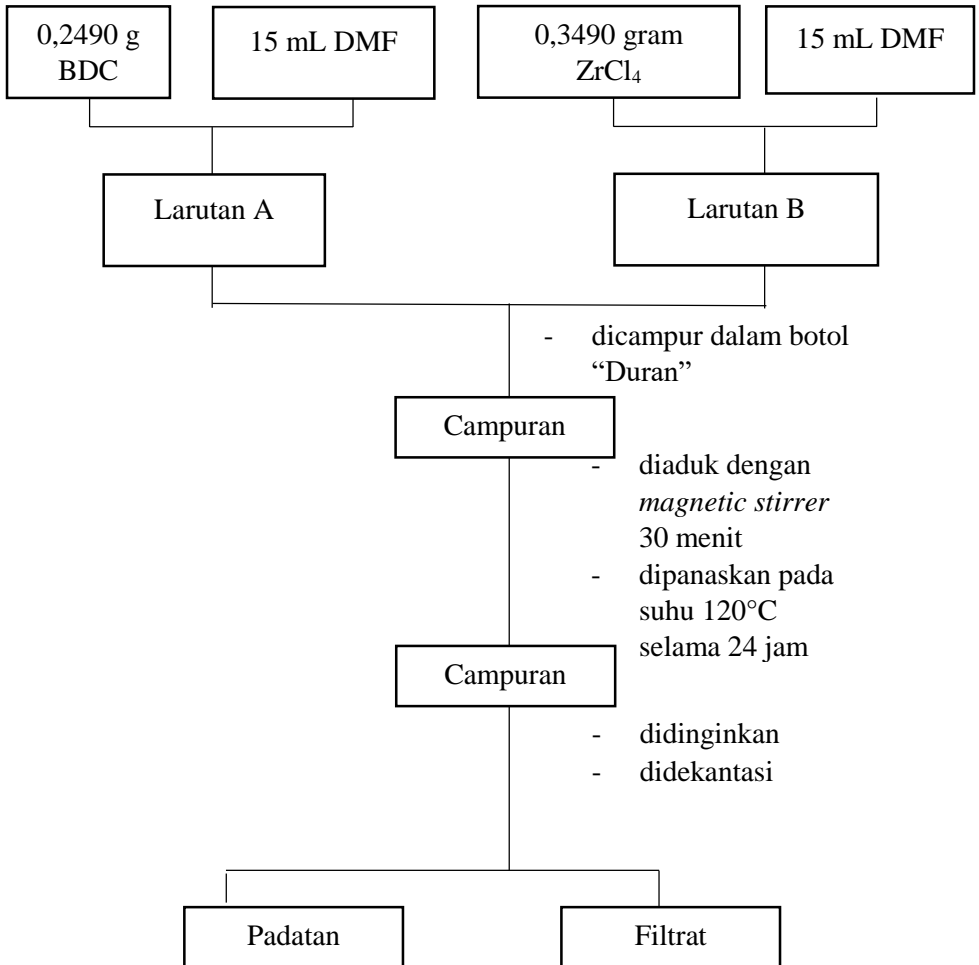
- Zhou, F., Lu, N., Fan, B., Wang, H., Li, R. (2016). Zirconium – containing UiO-66 as an efficient and reusable catalyst for transesterification of triglyceride with methanol. *Journal of Energy Chemistry*. 25, 874 -879.
- Zhou L., Wu H., Li X., Yang Y., Su T., Lu J., Xu J. Mol. (2014). A facile and efficient method to improve the selectivity of methyl lactate in the chemocatalytic conversion of glucose catalyzed by homogeneous Lewis acid. *Catal. A: Chem.* 388–389, 74–80.

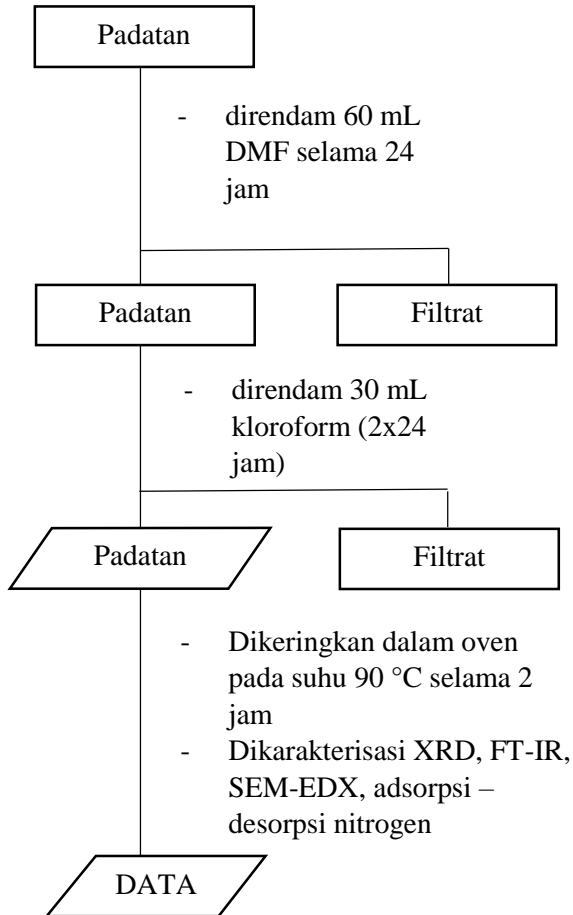
“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN

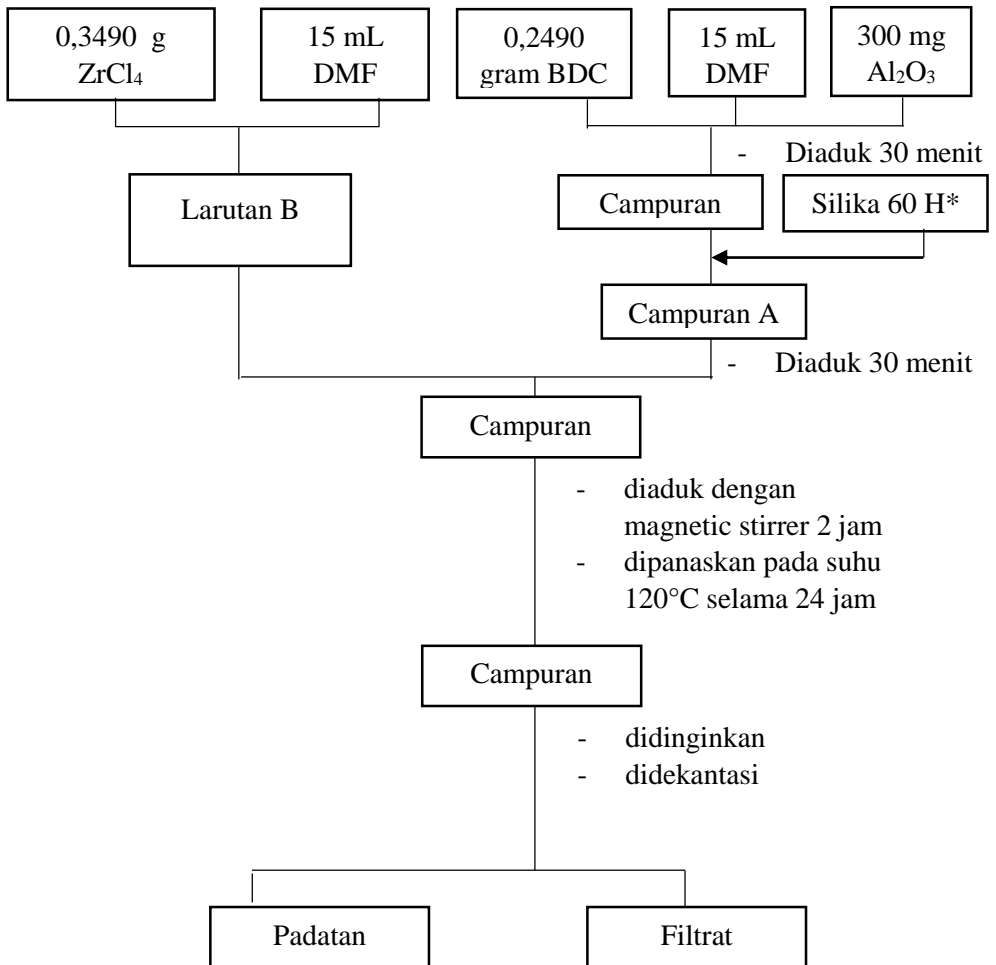
A. Skema Kerja

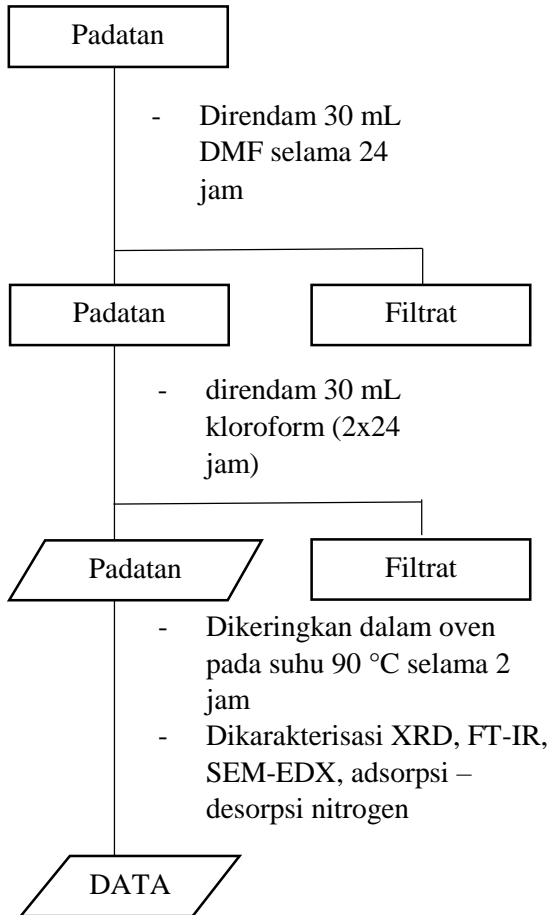
A.1 Sintesis UiO-66





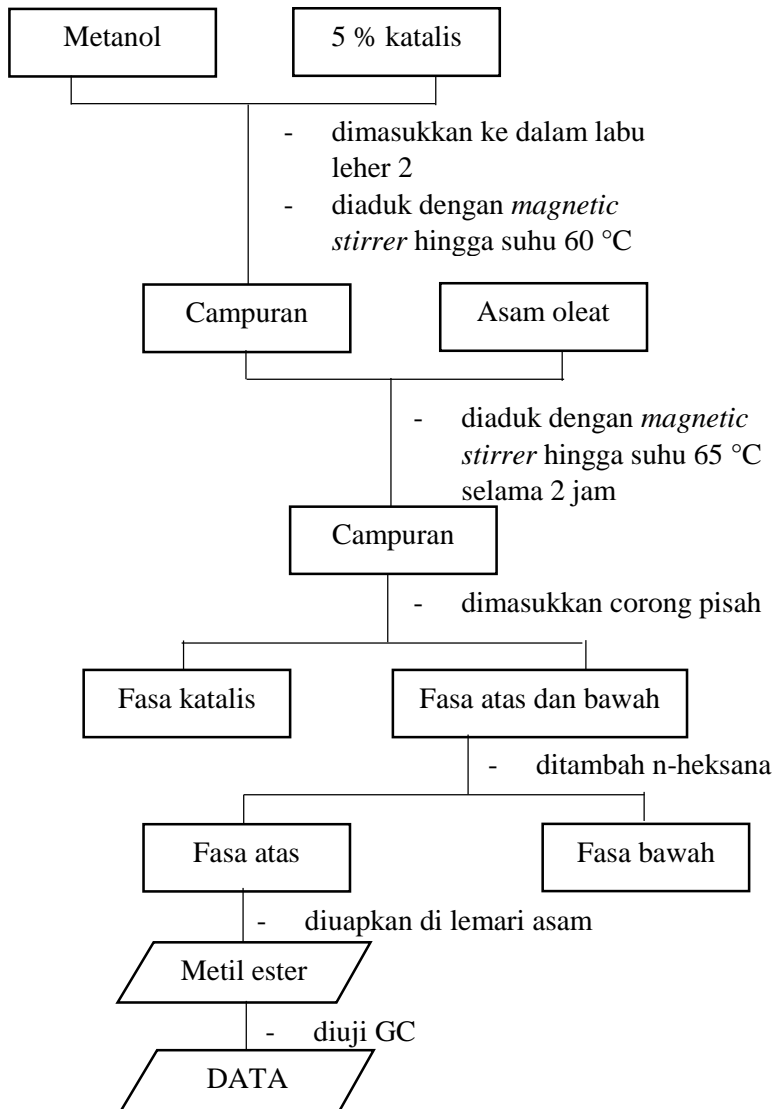
A.2 Sintesis UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2





* variasi Si/Al yaitu tanpa silika
60 H, 1,2,4 dan 6

A.3 Reaksi Esterifikasi Asam Oleat



B. Perhitungan

B.1 Sintesis UiO-66/Al₂O₃-SiO₂

Diketahui :

Mol ZrCl₄ : BDC : DMF = 1,5 mmol : 1,5 mmol : 389 mmol

Mr ZrCl₄ = 233,04 g/mol

Mr BDC = 166,13 g/mol

Mr DMF = 73,09 g/mol

Ditanya : Massa ZrCl₄, BDC dan volume DMF = ...?

Jawab :

Massa ZrCl₄ = mol x Mr = 0,0015 mol x 233,04 g/mol = 0,3495 g

Massa BDC = mol x Mr = 0,0015 mol x 166,13 g/mol = 0,2491 g

Massa DMF = mol x Mr = 0,389 mol x 73,09 g/mol = 28,432 g

Densitas DMF = 0,948 g/mL

Volume DMF = $\frac{\text{massa}}{\text{densitas}} = \frac{28,432 \text{ gram}}{0,948 \text{ g/mL}} = 29,99 \text{ mL} = 30 \text{ mL}$

Rasio Zr/Al = 0,5

Massa Al₂O₃ = 300 mg = 0,3 g

Mr Al₂O₃ = 101,96 g/mol

Mol Al₂O₃ = $\frac{\text{massa}}{\text{Mr}} = \frac{0,3 \text{ gram}}{101,96 \text{ g/mol}} = 0,003 \text{ mol} = 3 \text{ mmol}$

Variasi Si/Al = 1, maka :

$$\text{Mol Si} = \text{mol Al} \times \text{perbandingan} = 0,003 \text{ mol} \times 1 = 0,003 \text{ mol}$$

$$\text{Massa Silika} = \text{mol} \times \text{Mr} = 0,003 \text{ mol} \times 60,09 \text{ g/mol} = 180,27 \text{ g}$$

Dilakukan perhitungan untuk variasi Si/Al yang lainnya sehingga didapatkan tabel sebagai berikut :

Variasi Si/Al	Massa Silika 60 H (gram)
1	180,27
2	360,34
4	721,08
6	961,44

B.2 Reaksi Esterifikasi Asam Oleat

Diketahui : massa asam oleat = 2 gram

katalis yang digunakan = 5 % massa asam oleat

Rasio asam oleat : metanol = 1 : 30

Ditanya : a) massa katalis yang digunakan =?

b) volume metanol yang dibutuhkan = ..?

Jawab :

$$\text{a) Massa katalis yang digunakan} = \frac{5}{100} \times 2 \text{ gram} = 0,1 \text{ gram}$$

$$\text{b) Mol asam oleat} = \frac{\text{massa}}{\text{Mr}} = \frac{2 \text{ gram}}{282,4614 \text{ g/mol}} = 0,00708 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol metanol} &= \text{mol asam oleat} \times 30 \\ &= 0,00708 \times 30 = 0,212 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa metanol} &= \text{mol} \times \text{Mr metanol} \\ &= 0,212 \text{ mol} \times 32 \text{ g/mol} = 6,797 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\text{Volume metanol} = \frac{\text{massa}}{\rho} = \frac{6,797 \text{ gram}}{0,79 \text{ g/mL}} = 8,6 \text{ mL}$$

B.3 Hasil Uji GC (*Gas Chromatography*)

Reaksi esterifikasi dengan katalis UiO-66 :

Diketahui : massa asam oleat = 2 gram

massa metil oleat = 0,9861 gram

densitas metil ester = 0,87 gram/mL

konsentrasi metil oleat = $1,34364 \times 10^5$ ppm

Ditanya : %yield =?

Jawab :

$$\rho \text{ biodiesel} = \frac{m \text{ biodiesel}}{V \text{ biodiesel}}$$

$$0,88 \text{ g/mL} = \frac{0,9861 \text{ g}}{V \text{ biodiesel}}$$

$$V \text{ biodiesel} = 1,11 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$\text{konsentrasi metil ester} = \frac{m \text{ metil ester}}{V \text{ biodiesel}}$$

$$1,34364 \times 10^5 \text{ mg/L} = \frac{m \text{ biodiesel}}{4,3481}$$

$$m \text{ biodiesel} = 1,522 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$$\text{Yield metil ester} = \frac{m \text{ metil ester}}{m \text{ PFAD awal}} \times 100\%$$

$$\text{Yield metil ester} = \frac{1,522 \times 10^{-2} \text{ g}}{2,000 \text{ g}} \times 100\% = 7,61 \%$$

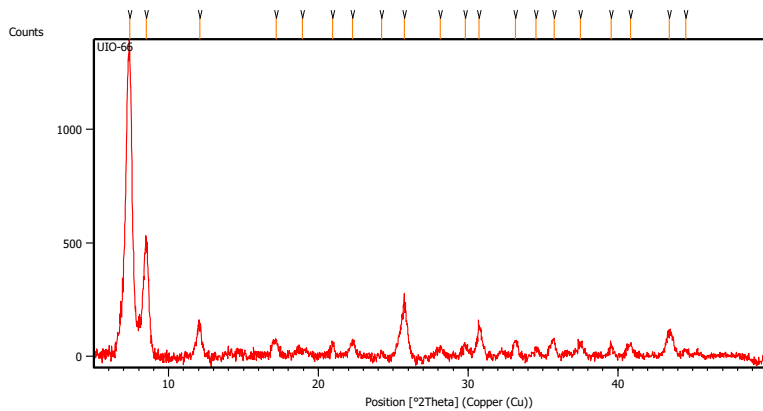
Dilakukan perhitungan yang sama untuk reaksi esterifikasi dengan katalis :

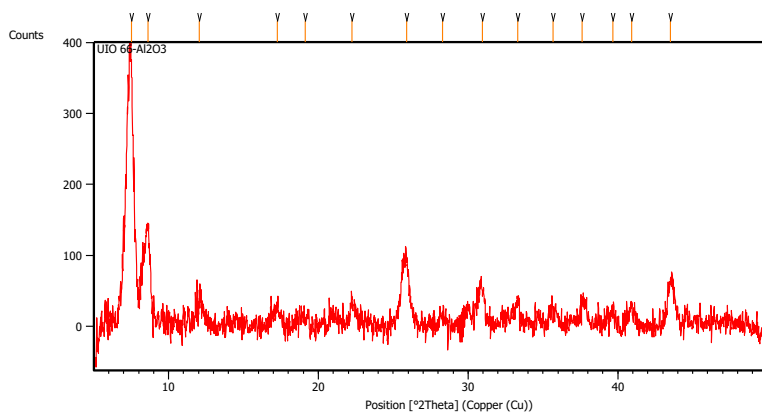
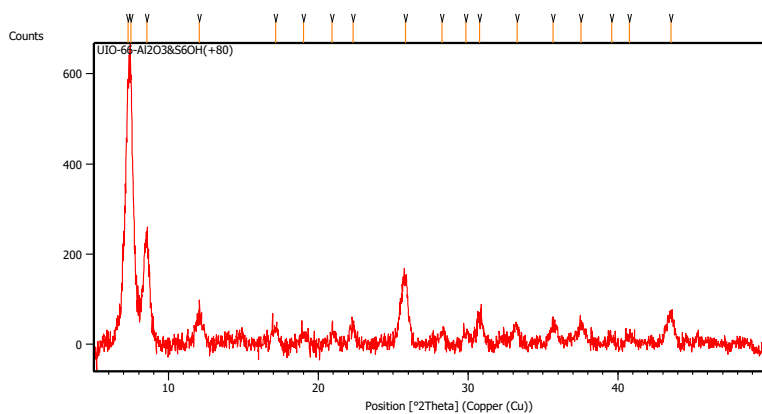
Katalis	Massa metil oleat (gram)	Konsentrasi metil oleat (ppm)	%yield
UiO-66/Al ₂ O ₃	0,3728	$2,01097 \times 10^5$	4,31
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1)	0,7236	$1,18726 \times 10^5$	4,94
UiO-66/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (6)	0,8826	$1,02630 \times 10^5$	5,21

C. Data Base Karakterisasi

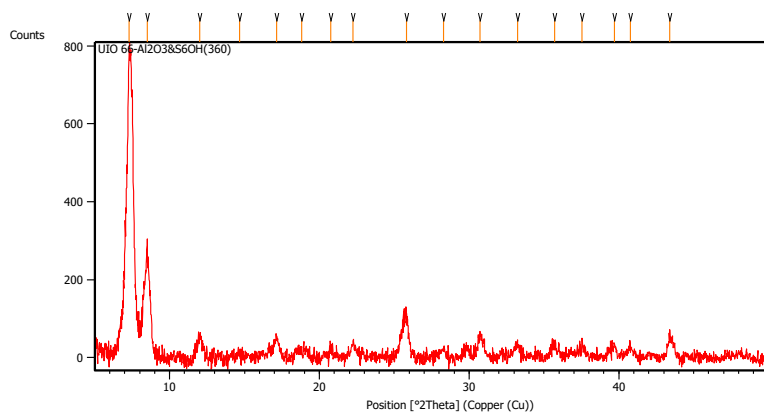
C.1 Hasil Karakterisasi dengan XRD (*X-ray Diffraction*)

C.1.1 UiO-66

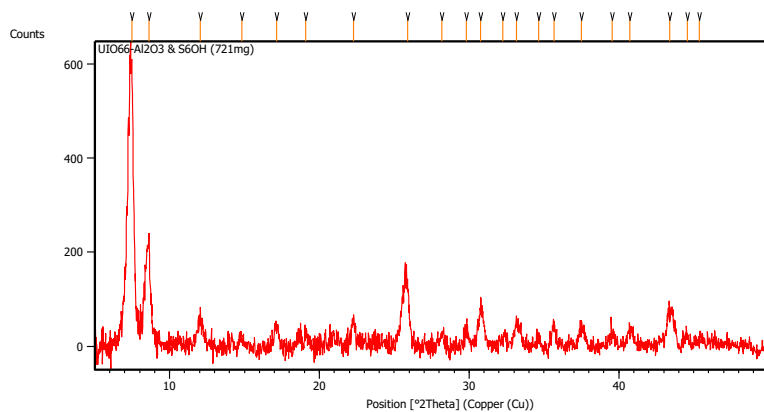


C.1.2 UiO-66/Al₂O₃C.1.3 UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ ratio Si/Al = 1

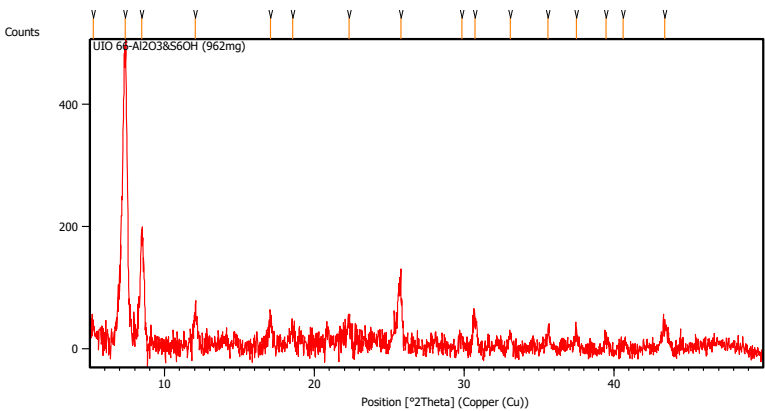
C.1.4 UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 ratio Si/Al = 2



C.1.5 UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 ratio Si/Al = 4



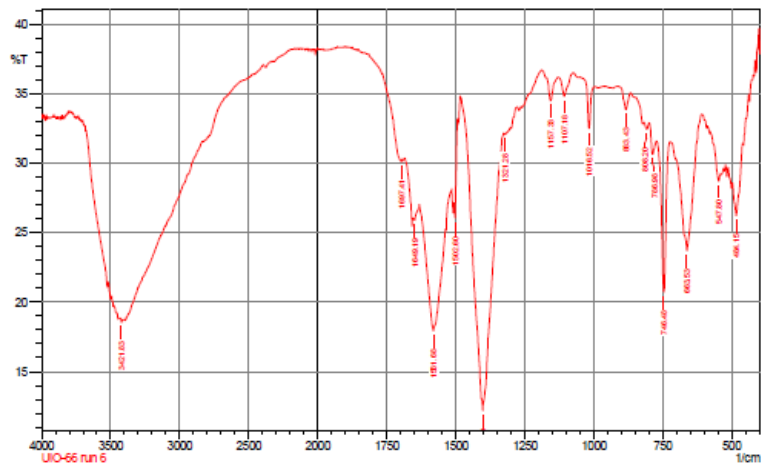
C.1.6 UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 ratio Si/Al = 6



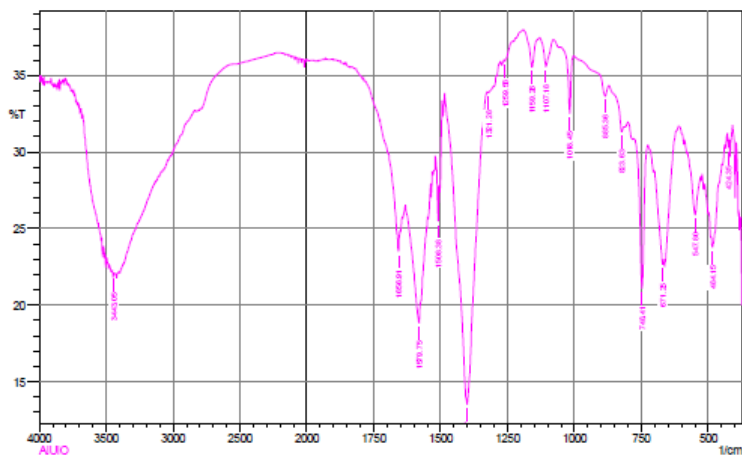
C.2 Hasil Karakterisasi dengan FTIR

C.2.1 UiO-66

SHIMADZU



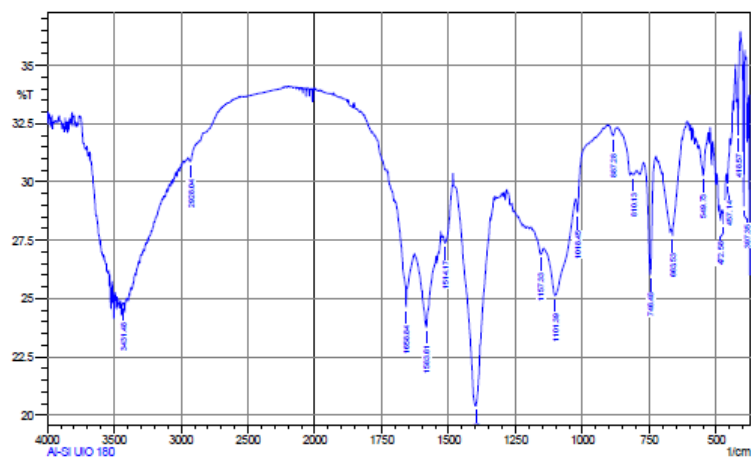
	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	484.15	26.204	3.441	497.65	461	20.203	1.073
2	547.8	28.694	1.13	578.66	540.09	19.963	0.185
3	663.53	23.662	7.912	700.18	609.53	50.035	5.023
4	746.48	20.722	10.819	771.55	725.26	26.211	3.013
5	786.98	30.615	1.66	798.56	773.48	12.621	0.27
6	808.2	32.438	0.465	817.85	800.49	8.438	0.057
7	883.43	33.831	1.402	912.36	866.07	21.223	0.284
8	1016.52	32.463	3.259	1051.24	999.15	23.656	0.447
9	1107.18	34.787	1.52	1128.39	1074.39	24.143	0.4
10	1157.33	34.484	1.661	1170.83	1128.39	19.082	0.334
11	1321.28	32.06	0.177	1327.07	1301.99	12.326	0.035
12	1402.3	12.163	21.28	1483.31	1327.07	100.89	26.579
13	1502.6	26.042	3.097	1506.46	1494.88	6.247	0.276
14	1581.88	17.905	9.349	1609.9	1519.96	71.577	9.635
15	1649.19	25.902	0.304	1653.05	1631.83	12.263	0.054
16	1697.41	30.111	0.52	1764.93	1693.56	34.365	0.211
17	3421.83	18.542	0.264	3437.26	3406.4	22.449	0.062

C.2.2 UiO-66/Al₂O₃

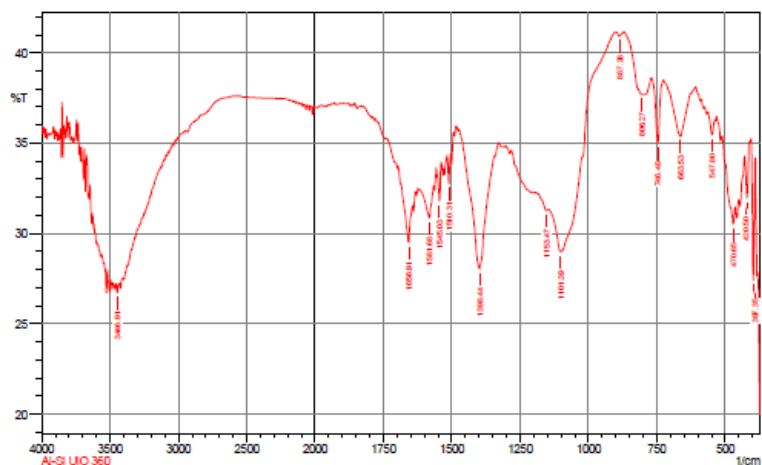
	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	424.35	30.285	0.764	428.21	420.5	3.966	0.046
2	484.15	23.766	1.379	489.94	485.22	20.471	0.358
3	547.8	26.912	3.124	578.66	528.51	27.905	1.101
4	671.25	22.652	0.996	702.11	667.39	20.628	0.159
5	748.41	21.088	9.54	779.27	725.26	30.372	2.641
6	823.63	31.314	0.713	871.85	815.92	26.847	-0.105
7	885.36	33.663	0.891	983.73	871.85	50.806	0.054
8	1018.45	32.51	3.956	1053.17	1003.02	22.449	0.544
9	1107.18	35.604	1.816	1132.25	1078.24	23.529	0.47
10	1159.26	35.54	2.169	1192.05	1132.25	25.822	0.512
11	1259.56	35.938	0.24	1263.42	1228.7	15.146	0.006
12	1321.28	33.872	0.114	1323.21	1290.42	15.256	0.087
13	1400.37	13.516	20.222	1463.31	1327.07	97.63	23.883
14	1508.38	25.47	2.624	1519.96	1506.46	7.509	0.204
15	1579.75	18.824	2.125	1631.83	1573.97	37.555	0.875
16	1656.91	23.511	1.336	1662.69	1651.12	7.129	0.13
17	3443.05	21.977	0.085	3444.98	3439.19	3.8	0.003

C.2.3 UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ ratio Si/Al = 1

SHIMADZU



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	397.35	28.969	6.895	408.92	393.49	7.248	0.412
2	418.57	32.01	2.392	422.42	408.92	6.238	0.08
3	457.14	29.944	1.064	462.93	449.43	6.936	0.088
4	472.58	28.205	1.189	478.36	462.93	8.289	0.126
5	549.73	30.275	1.554	565.16	530.44	17.583	0.335
6	663.53	27.699	0.476	665.46	628.81	19.343	0.112
7	746.48	26.03	4.942	771.55	725.26	24.713	1.141
8	810.13	30.314	0.114	817.85	800.49	8.965	0.017
9	887.28	31.99	0.4	900.79	869.92	15.183	0.072
10	1018.45	28.681	0.994	1026.16	981.8	22.847	-0.078
11	1101.39	25.148	2.776	1143.83	1026.16	67.549	2.859
12	1157.33	26.91	0.52	1184.33	1143.83	22.796	0.122
13	1398.44	20.412	8.676	1483.31	1346.36	82.155	9.15
14	1514.17	23.799	0.641	1521.89	1483.31	21.154	0.42
15	1583.61	23.799	3.068	1627.97	1546.96	47.966	1.75
16	1658.84	24.643	3.237	1701.27	1627.97	41.842	1.363
17	2928.04	30.888	0.033	2929.97	2885.6	22.366	-0.037
18	3431.48	24.775	0.051	3433.41	3423.76	5.84	0.005

C.2.4 UiO-66/Al₂O₃-SiO₂ ratio Si/Al = 2

	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	397.35	27.407	7.05	405.06	391.56	6.952	0.703
2	420.5	31.953	2.748	430.14	410.85	9.176	0.31
3	470.65	30.491	1.373	497.65	464.86	16.409	0.423
4	547.8	35.449	1.001	563.23	538.16	11.115	0.141
5	663.53	35.374	2.663	725.26	626.89	42.628	1.434
6	748.48	34.975	3.573	769.62	725.26	19.012	0.648
7	806.27	37.708	0.112	868.92	804.34	26.496	-0.027
8	887.28	40.929	0.237	900.79	869.92	11.929	0.033
9	1101.39	28.983	4.063	1143.83	900.79	111.965	4.906
10	1153.47	31.274	0.221	1192.05	1145.75	23.061	0.03
11	1398.44	28.048	6.849	1471.74	1344.43	63.407	5.346
12	1510.31	32.76	1.644	1518.03	1504.53	6.383	0.125
13	1545.03	31.79	2.074	1556.61	1539.25	8.402	0.226
14	1581.68	30.859	1.724	1614.47	1566.25	24.044	0.531
15	1656.91	29.492	2.437	1683.91	1643.41	20.661	0.664
16	3446.91	26.705	0.472	3454.62	3441.12	7.691	0.054

C.3 Adsorpsi – Desorpsi Nitrogen

C.3.1 UiO-66

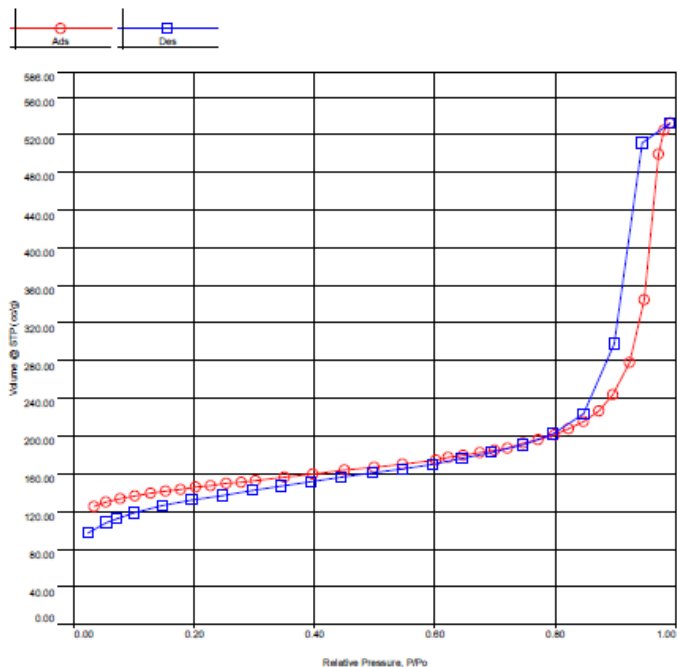


novWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA Instruments
107, Quantachrome Instruments
version 10.01



Analytic	Date: 2016/12/27	Report	Date: 12/30/2016
Operator: novwin	Filename:	Operator: novwin	
Sample ID: Aid Gunawan	Comment:	C:\Qcdata\Physisort\127122016 UIO 66.qps	
Sample Desc: UIO 66	Sample Volume:	0.02501 cc	
Sample weight: 0.0123 g	Outgas Temp:	280.0 C	
Outgas Time: 3.0 hrs	Bath Temp:	77.3 K	
Analytic gas: Nitrogen	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	End of run:	2016/12/27 15:50:25	Instrument: Nova Station A
Analytic Time: 258.5 min			
Cell ID: 91			

Isotherm * Linear



Quantachrome NovWin - Data Acquisition and Reduction for NOVA Instruments © 1996-2007, Quantachrome Instruments version 10.01

Report ID: 58939372-20161230 111808412 Page 1 of 1

C.3.2 Metode BJH UiO-66

Complete PDF Complete.

Here to upgrade to
Full Pages and Expanded Features

novaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA Instruments
007, Quantachrome Instruments
version 10.01

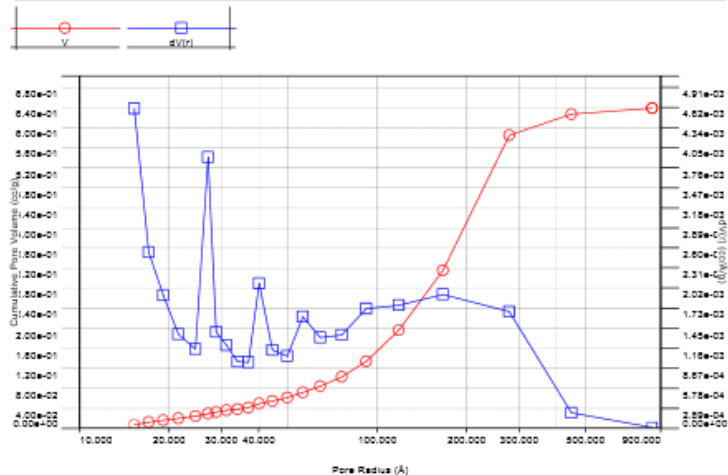
Quantachrome
INSTRUMENTS

Optimizing particle performance

Analysis Operator: novawin Sample ID: Aldi Gunawan Sample Desc: UIO 66 Sample weight: 0.0123 g Outgas Time: 3.0 hrs Analytic gas: Nitrogen Pres. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des) Analysis Time: 268.6 min Cell ID: 91	Date: 2016/12/27 Filename: C:\QData\Physicorb\27122016 UIO 66.qps Comment: Sample Volume: 0.025012 cc Outgas Temp: 280.0 C Bath Temp: 77.3 K Equil Time: 60/60 sec (ads/des) End of run: 2016/12/27 15:50:25	Report Operator: novawin Date: 12/27/2016 Equil timeout: 300/300 sec (ads/des) Instrument: Nova Station A
--	---	--

BJH method Adsorption dV(r)

Data Reduction Parameters			
Method	Calc. method: de Boer	Ignoring P-fags below 0.35 P/Po	
BJH/DH method	Moving pt. avg.: off	Temperature: 77.350K	Liquid Density: 0.808 g/cc
Adsorbate	Nitrogen	Cross Section: 16.200 Å ²	
	Molec. Wt.: 28.013 g	Surf. Tension: 8.850 erg/cm ²	
	Contact Angle: 0.0 degrees		

**BJH adsorption summary**

Surface Area =	112.528 m ² /g
Pore Volume =	0.639 cc/g
Pore Radius Dv(r) =	15.238 Å

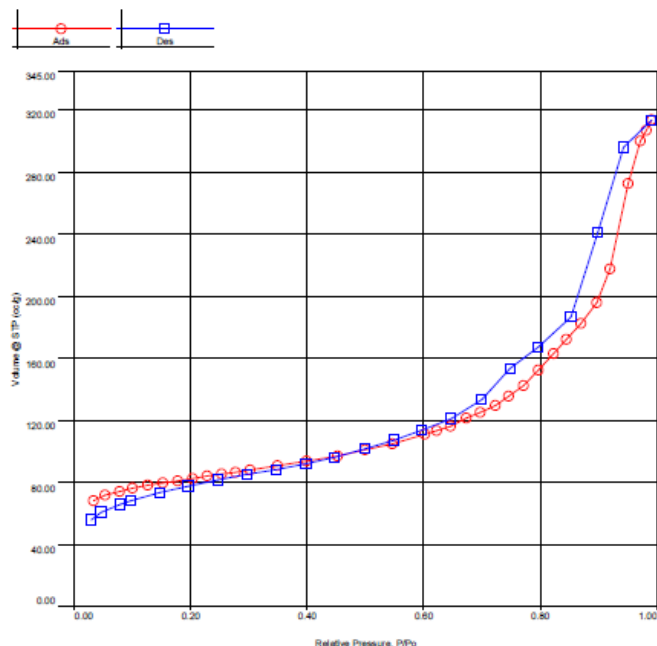
C.3.3 UiO-66/Al₂O₃-SiO₂

pcWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA Instruments
367, Quantachrome Instruments
version 10.01

Quantachrome
INSTRUMENTS
Optimizing particle performance

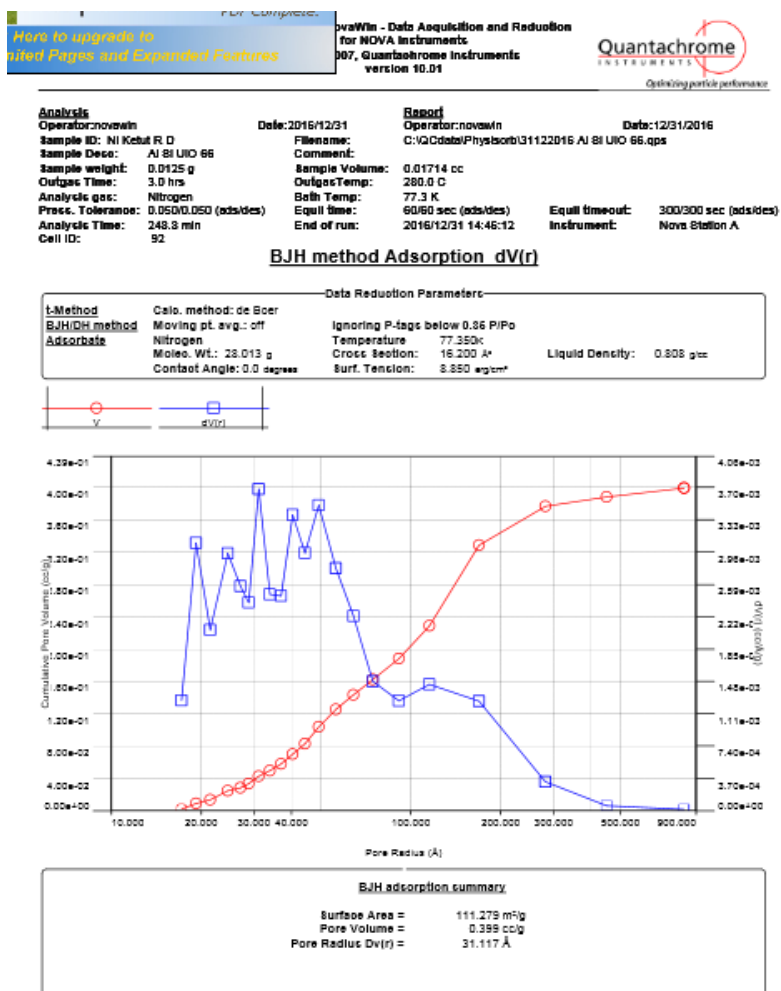
Analysis		Report	
Operator: novawin	Date: 2016/12/31	Operator: novawin	Date: 12/31/2016
Sample ID: NI Kctul R D	Filename:	C:\QCdata\Physisort\31122016 NI SI UIO 66.qps	
Sample Desc: AI SI UIO 66	Comment:		
Sample weight: 0.0125 g	Sample Volume: 0.01714 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	Outgas Temp: 280.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)	
Analysis Time: 248.8 min	End of run: 2016/12/31 14:46:12	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 92			

Isotherm * Linear



Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction for NOVA Instruments © 1996-2007, Quantachrome Instruments version 10.01

Report #156367515.20161231 14325390 Page 1 of 1

C.3.4 Metode BJH UiO-66/ Al_2O_3 - SiO_2 

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Ni Ketut Rizkitha Devi, dilahirkan di Mojokerto, 05 Desember 1994. Penulis merupakan anak terakhir dari empat bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu SDN Ketapanrame II (2001 – 2007), SMPN 1 Trawas (2007 – 2010) dan SMAN 1 Pandaan (2010 – 2013). Penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA ITS melalui jalur SNMPTN

Undangan dan terdaftar dengan NRP 1413100003. Selama kuliah, penulis aktif di beberapa organisasi kemahasiswaan, yaitu Tim Pembina Kerohanian Hindu ITS (TPKH ITS) sebagai staff departemen umum (2014-2015) dan Badan Eksekutif Mahasiswa Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam ITS (BEM FMIPA ITS) sebagai Wakil Ketua (2015 – 2016). Penulis juga aktif dalam LKMM PraTD (2013), LKMM TD (2014) dan LKMM TM (2015) di ITS. Penulis juga pernah melakukan Kerja Praktik di PDAM Kabupaten Lamongan. Di jurusan Kimia ITS, Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi dalam menyelesaikan Tugas Akhir jenjang S1 dibawah bimbingan Dra. Ratna Ediati MS, Ph.D. Segala kritik dan saran bagi penulis dapat dikirimkan melalui e-mail rizkithadevi@gmail.com.